



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO PRELIMINAR DO COMPORTAMENTO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)
EM SOLO POR ISOTERMAS DE SORÇÃO**

ADRIANA D'AGOSTINHO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Marlene Sotto-Mayor Flues**

**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO PRELIMINAR DO COMPORTAMENTO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM
SOLO POR ISOTERMAS DE SORÇÃO**

ADRIANA D'AGOSTINHO



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Matérias

Orientadora:

Dra. Marlene Sotto-Mayor Flues

SÃO PAULO

2004

À Dr. Bezerra de Menezes,
que me ensina todos os dias,
à tornar-me um ser humano
melhor.

AGRADECIMENTOS

Desejo primeiramente agradecer aos benfeitores da Casa Perseverança, que com muito carinho, sempre iluminam meus caminhos.

A meus pais Clarice e Orlando e aos meus irmãos Elaine e Fabiano pelo apoio e estímulo.

A minha orientadora Dra. Marlene Sotto-Mayor Flues, pela orientação, incentivo, apoio e dedicação na orientação.

A Dr. Jorge Moreira Vaz pelo apoio e colaborações nos ensaios analíticos.

A Dra. Maria Aparecida Faustino Pires por permitir o acesso aos laboratórios e uso de equipamentos do CQMA.

Aos técnicos do CQMA do IPEN pela assistência concedida durante a fase experimental.

A Nilce Ortiz, Iara M.C. Camargo e Denise Fungaro do IPEN pelas contribuições técnicas e colaborações na etapa de discussão do trabalho.

A Eng. Química Glória Nair de Oliveira Freire e ao laboratório da CETREL, pela realização das análises químicas.

A todos que contribuíram para que essa pesquisa se realizasse.

ESTUDO PRELIMINAR DO COMPORTAMENTO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM SOLO POR ISOTERMAS DE SORÇÃO

Adriana D'Agostinho

RESUMO

São freqüentes os vazamentos de diesel nos postos de combustíveis no Brasil. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são indicadores da presença de contaminação por hidrocarbonetos pesados como o óleo diesel e são altamente tóxicos. O presente trabalho apresentou um estudo preliminar do comportamento dos HPAs em solo tropical em meio água/metanol utilizando o modelo de isoterma de sorção de Freundlich. Os HPAs estudados foram: antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno. As curvas de sorção obtidas para os HPAs estudados foram do tipo-S, provavelmente por causa das condições experimentais do sistema solo-água-metanol. O benzo(a)pireno apresentou a maior porcentagem de sorção ao solo e a seguinte ordem de sorção foi observada: benzo(a)pireno > pireno > fluoranteno > antraceno. A curva de sorção permitiu o cálculo do coeficiente de distribuição (K_d). O valor do K_d experimental apresentou valores menores que o valor K_d calculado a partir de K_{oc} (coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico) da literatura. O estudo da interação de HPAs no sistema água-metanol-solo mostrou que pode ocorrer uma redução do valor de K_d neste meio, isto é, a presença do cosolvente (metanol) aumenta a disponibilidade dos HPAs no solo e portanto favorece a contaminação do aquífero. Além do efeito da cosolvência, a porcentagem de matéria orgânica e argila no solo também influenciaram o valor de K_d dos HPAs no solo.

**PRELIMINARY STUDY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
(PAHs)
BEHAVIOR IN SOIL USING SORPTION ISOTHERMS**

Adriana D'Agostinho

ABSTRACT

Diesel leak from gas stations is frequent in Brazil. The presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) is a indication of contamination by heavy hydrocarbons as diesel oil and are highly toxics. The present research presented a preliminary study of PAHs behavior in tropical soil in methanol/water system using the Freundlich sorption isotherm model. The PAHs studied were: anthracene, benzo(a)pyrene, fluoranthene and pyrene. The sorption curves acquired for the PAHs studied were S-type, probably due to water/methanol experimental conditions. Benzo(a)pyrene presented the highest soil sorption percentage and the following sorption sequence was observed: benzo(a)pyrene > pyrene > fluorantene > anthracene. The sorption curve allowed the distribution coefficient (Kd) calculation. The experimental Kd value presented lower values than Kd calculated by literature Koc values (partition coefficient normalized by organic carbon). The PAHs interaction study on the water-methanol-soil system showed that a reduction of Kd value can occur on this system condition, that is, the presence of cosolvent (methanol) enhanced the soil PAHs availability and therefore aid the aquifer contamination. Beyond the cosolvency effect, the soil organic matter percentage and clay also influenced the Kd value of PAHs in the soil.

**ESTUDO PRELIMINAR DO COMPORTAMENTO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM
SOLOS POR ISOTERMAS DE SORÇÃO**

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
3.1 Importância do Estudo de contaminações de HPAs em solo.....	14
3.2 Solo	14
3.2.1 Composição do solo.....	14
3.2.2 Substâncias húmicas do solo.....	16
3.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	19
3.3.1 Propriedades dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	19
3.3.2 Comportamento de HPAs em solo	20
3.3.2.1 Adsorção versus Processo de partição	23
3.3.2.2 Interação hidrofóbica.....	24
3.3.3 Análises Químicas	29
3.4 Isotermas de sorção	31
3.5 Mobilidade dos HPAs no solo e os coeficientes de distribuição (Kd, Koc e Kow)	35
3.6 Importância da determinação do coeficiente de distribuição (Kd) para os estudos de análises de risco.....	40
3.7 Efeito cosolvência.....	41
4 PARTE EXPERIMENTAL	44
4.1 Amostragem	44
4.2 Caracterização físico-química do solo.....	45
4.2.1 Análise Granulométrica.....	45
4.2.2 Determinação do pH do solo.....	47

4.2.3 Determinação da Porcentagem de Carbono Orgânico	48
4.2.4 Determinação da capacidade de troca catiônica	50
4.3 Isotermas de sorção	52
4.4 Análises químicas	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Caracterização do solo	66
5.2 Resultados analíticos dos HPAs	67
5.3 Avaliação das isotermas de sorção	67
5.3.1 Avaliação das isotermas de Freundlich	75
5.4 Coeficientes de Distribuição (Kd) para os HPAs.....	87
5.5 Porcentagem de sorção dos HPAs no solo estudado.....	93
6 CONCLUSÕES	96
ANEXO 1 VALORES DE LOG DE KOC (EPA, 1996)	99
ANEXO 2 VALORES DE LOG DE KOC (Bockting et. al, 1993)	102
REFERÊNCIAS	104

TABELAS

TABELA 1:- Composição química média das substâncias húmicas constituintes do solo.....	17
TABELA 2-Constantes físico-químicas dos HPAs (antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno).....	21
TABELA 3 - Características toxicológicas dos compostos HPAs (antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno)..	22
TABELA 4 - Resultados da confirmação das concentrações de HPAs.....	53
TABELA 5 - Concentrações de HPAs utilizadas em cada ensaio das isotermas de sorção.....	54
TABELA 6 - Concentrações de HPAs adicionadas às amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).....	56
TABELA 7 - Condições Cromatográficas utilizadas nas análises dos HPAs.....	59
TABELA 8 - Resultados de amostra branco do laboratório e amostra referência	61
TABELA 9 - Estudo de limite de detecção dos HPAs	65
TABELA 10 - Resultados de caracterização físico-química das amostras de solo	66
TABELA 11 - Resultados dos ensaios de sorção de HPAs em amostra de solo do horizonte A (0-10 cm)	68
TABELA 12 - Resultados dos ensaios de sorção de HPAs em amostra de solo do horizonte B (1,0 -1,1 m)	69
TABELA 13 - Valores de n e Kf calculados pelas equações de Freundlich para os HPAs nas amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m)..	78
TABELA 14 - Comparação dos valores do coeficiente de distribuição (Kd) calculados com base nos dados de Koc do EPA (1996) com os dados obtidos experimentalmente das amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m).....	88
TABELA 15 - Comparação dos valores do coeficiente de distribuição (Kd) calculados com base nos dados de Koc do relatório holandês (Bockting et al. 1993) com os dados obtidos experimentalmente das amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m).....	89

TABELA 16 - Porcentagens de sorção dos HPAs nas amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m).....	94
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

FIGURAS

FIGURA 1- Estrutura bidimensional do ácido húmico.....	17
FIGURA 2 – Interação de compostos orgânicos com o solo: adsorção versus processo de partição	23
FIGURA 3 -Equilíbrio de partição do fenantreno com o solo	25
FIGURA 4 - Modelo de Interação entre poluentes orgânicos e húmus em fase sólida e aquosa.....	26
FIGURA 5 - Comportamento do contaminante orgânico no solo.....	28
FIGURA 6 - Tipos de isothermas de sorção.....	33
FIGURA 7 - Cromatograma de análise dos HPAs.....	60
FIGURA 8 - Curvas de calibração dos HPAs	62
FIGURA 8 - Continuação - Curvas de calibração dos HPAs	63
FIGURA 9A - Curva de sorção do Antraceno para amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).....	79
FIGURA 9B - Curva de sorção do Benzo(a)pireno para amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).....	80
FIGURA 9C - Curva de sorção do Fluoranteno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).....	81
FIGURA 9D - Curva de sorção do Pireno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).	82
FIGURA 10A - Isotherma de Freundlich para o Antraceno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).....	83
FIGURA 10B - Isotherma de Freundlich para o Benzo(a)pireno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).	84
FIGURA 10C - Isotherma de Freundlich para o Fluoranteno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).	85
FIGURA 10D - Isotherma de Freundlich para o Pireno – Amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).....	86
FIGURA 11 - Porcentagens de sorção das amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0 – 1,1m).....	95

ESTUDO PRELIMINAR DO COMPORTAMENTO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM SOLO POR ISOTERMAS DE SORÇÃO

1 INTRODUÇÃO

São freqüentes os problemas das indústrias de petróleo decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes ambientais envolvendo combustíveis fósseis e seus derivados.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (U.S. EPA), nos Estados Unidos existem mais 1,5 milhões de tanques subterrâneos de combustíveis, sendo que destes, 400.000 já foram substituídos ou adaptados às novas legislações federais que entraram em vigor no final de 1998. Em função destas legislações, mais de 250.000 casos de vazamentos já foram identificados e mais de 97.000 remediações completadas. (Corseuil e Martins, 1997). Semanalmente mais de mil novos casos de vazamentos estão sendo encontrados nos Estados Unidos (Bratberg e Hopkins, 1995).

Atualmente, com o grande crescimento do número de postos de combustíveis no Brasil a partir da década de 70, verificou-se também uma elevada preocupação com essa problemática ambiental e em especial com o grande potencial de risco de contaminação das águas subterrâneas decorrentes de derramamentos de combustível.

Devido a essa problemática crescente, o estado de São Paulo, estabeleceu, através de procedimento elaborado pela Cetesb (Cetesb, 2002), uma norma de identificação de passivos ambientais em postos distribuidores de combustíveis. Este procedimento visa à caracterização do solo e água subterrânea quanto à presença de hidrocarbonetos constituintes de combustíveis automotivos na área de postos revendedores e de abastecimento.

Este novo procedimento vem ao encontro da necessidade de uma legislação mais restritiva no setor, já que com o grande número de postos de abastecimento no Brasil acredita-se que são numerosos os passivos ambientais decorrentes de vazamentos ou derrames de produtos ou resíduos para o solo. Segundo dados publicados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) em 2003, o Brasil conta com 13 refinarias de petróleo, 19 terminais marítimos e 20 terrestres, 100 bases de distribuição de combustível, 164 distribuidoras, somando aproximadamente 29.804 postos de revenda distribuídos em todo o país. No ano de 2002 o volume de venda de gasolina e diesel foi de 22,365 mil m³ e 37,616 mil m³ respectivamente (ANP, 2003).

Como parte deste novo procedimento elaborado pela Cetesb, a investigação ambiental deve incluir a determinação quantitativa dos contaminantes orgânicos BTEX (benzeno, tolueno etilbenzeno e xileno) e HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) nas amostras de solo e água subterrânea coletada nos postos de abastecimento. A análise de BTEX é indicativa da presença de hidrocarbonetos leves como a gasolina, e a determinação de HPAs é indicativa da presença de contaminação por hidrocarbonetos pesados como o óleo diesel. Os HPAs são compostos que causam elevado impacto a saúde humana, devido a sua alta toxicidade.

2 OBJETIVO

Nesse contexto da problemática ambiental, este trabalho tem como objetivo compreender melhor o comportamento do diesel em caso de vazamentos em postos de gasolina. A presente dissertação de mestrado visa apresentar um estudo preliminar do comportamento dos HPAs no solo utilizando o modelo de isoterma de sorção do tipo Freundlich. O objetivo é compreender melhor as propriedades físicas e químicas dos HPAs que afetam sua sorção nas diversas frações do solo e também avaliar o cálculo do coeficiente de partição ou distribuição (K_d), por isotermas de sorção, um fator coeficiente importante aplicado aos modelos de avaliação de risco ambiental.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Importância do Estudo de contaminações de HPAs em solo

Os HPAs têm recebido mais atenção desde que foram encontrados no solo pela primeira vez por Blümer em 1961, devido ao elevado impacto no meio ambiente e do seu potencial carcinogênico. A concentração de HPAs no solo tem aumentado consideravelmente devido à ampliação de seu uso industrial no último século, como o aumento do trânsito nos grandes centros urbanos e aos freqüentes vazamentos de diesel provenientes de postos de combustíveis.

A importância do estudo do comportamento de HPAs em solo se deve a ocorrência de contaminações de aquíferos por HPAs e conseqüentemente a contaminação de água utilizada para consumo humano. Para tanto, pesquisas das propriedades físicas e químicas desses compostos, das características do solo, e dos mecanismos de sorção, são necessários.

A sorção de HPAs pelo solo, fenômeno que pode incluir a adsorção e absorção dos contaminantes, é a partição de espécies químicas entre a fase líquida (solução do solo) e sólida (solo). Neste processo de partição, moléculas dissolvidas deixam a fase líquida e entram na fase sólida através de alguns mecanismos que ainda não estão plenamente compreendidos. A partição continua até que seja atingido um equilíbrio (Cleary, 1991). O fenômeno de partição do contaminante entre fase sólida e líquida pode ser matematicamente descrito por uma isoterma de sorção.

3.2 Solo

3.2.1 Composição do solo

Solos são sólidos porosos formados na superfície da terra por processos de intemperismo derivados de fenômenos biológicos, geológicos e hidrológicos (Sposito, 1989). A parte sólida do solo é composta de 95% de material inorgânico (argilominerais, areia e silte) e 5% de matéria orgânica, com teores variáveis dependendo das características regionais.

Os solos são formados por múltiplos compostos em sistemas bioquímicos abertos contendo sólidos, líquidos e gases. Esses sistemas são designados abertos, pois o solo troca ambos matéria e energia com a atmosfera, biosfera e hidrosfera ao seu redor. Esse fluxo de energia e matéria é altamente variável e essencial no desenvolvimento do perfil do solo e de sua fertilidade (Sposito, 1989).

Nos últimos anos, tem-se reconhecido que a disponibilidade ou degradabilidade de poluentes persistentes como os HPAs em solo não é constante, mas decresce com o aumento do tempo de residência dos compostos no solo, dependendo das propriedades da matéria orgânica do solo (Krauss e Wilcke, 2002) e das características do contaminante orgânico.

Matéria orgânica é um importante constituinte da porção sólida do solo, e devido a sua complexidade estrutural, o estabelecimento de sua composição química ainda não está bem definido. Entretanto, algumas informações importantes das substâncias húmicas que formam a fração orgânica do solo já são conhecidas. As substâncias mais estudadas e conhecidas são os ácidos húmicos e fúlvicos. Essas substâncias, de variado e elevado peso molecular, são formadas pelas diversas reações químicas entre diferentes ácidos orgânicos presentes no solo com a matéria orgânica de vegetais em decomposição (Sposito, 1989).

Esses ácidos são fundamentais em estudos ambientais de contaminantes orgânicos e também inorgânicos. Eles são responsáveis pelos mecanismos de transporte e sorção dos contaminantes.

Estudos científicos comprovam a influência das substâncias húmicas no comportamento de compostos orgânicos como os HPAs. Lesage et al. (1995) mostrou que a adição de substâncias húmicas em aquíferos contaminados aumenta a solubilidade dos HPAs.

3.2.2 Substâncias húmicas do solo

As substâncias húmicas são macromoléculas polieletrólíticas de alto peso molecular. São compostos resistentes à degradação, formados durante a decomposição de vegetais no solo, sedimentos de pântanos, turfa, carvão e linhito.

Segundo Stevenson (1994), ácidos húmicos e substâncias relacionadas a ele estão entre os materiais orgânicos mais largamente distribuídos na terra. Elas são encontradas não apenas no solo, mas também em águas naturais, águas de esgoto, depósitos de adubo composto, sedimentos marinhos e em vários outros depósitos.

As diferenças entre ácidos húmicos e fúlvicos podem ser explicadas pela variação do peso molecular, número de grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos, etc.) e grau de polimerização (Schnitzer e Khan, 1978; Manahn et al., 1978; Stevenson, 1994).

Na TAB.1 estão apresentadas composições médias dessas duas substâncias e suas composições elementares são apresentadas abaixo:

Ácido Húmico: $C_{308}H_{328}O_{90}N_5S$

Ácido Fúlvico: $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$

Através da composição química dos ácidos húmicos e fúlvicos apresentados na TAB.1 e de suas composições elementares, pode-se observar que teores maiores de carbono e menores de oxigênio estão presentes no ácido húmico e que a massa molecular do ácido húmico é bem maior do que do ácido fúlvico. Observa-se também pela Tabela 1, que o ácido fúlvico contém mais grupos carboxílicos por unidade de massa do que o ácido húmico e também contém a maior acidez (somatória dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos).

TABELA 1:- Composição química média das substâncias húmicas constituintes do solo. Adaptado de Sposito (1989).

Substância	<u>C</u> (g kg ⁻¹)	<u>H</u> (g kg ⁻¹)	<u>N</u> (g kg ⁻¹)	<u>S</u> (g kg ⁻¹)	<u>O</u> (g kg ⁻¹)	<u>COOH</u> (mol kg ⁻¹)	<u>OH fenólico</u> (mol kg ⁻¹)
Ácido húmico	560	47	32	8	355	3,6	3,1
Ácido fúlvico	457	54	21	19	448	8,2	3,0

Os termos humina, ácido húmico e ácido fúlvico não se referem a compostos isolados, mas a uma ampla faixa de compostos de origem geralmente similar com muitas propriedades em comum. A estrutura desses compostos é indefinida e devido a sua elevada complexidade, o entendimento das reações de seus sítios de caráter hidrofóbico e caráter hidrofílico são ainda pouco compreendidos.

Através de estudos realizados por Schulten e Schnitzer (1993), utilizando-se técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, verificou-se que a estrutura molecular do ácido húmico incorpora porções aromáticas e também grandes porções alifáticas conforme apresentado na FIG. 1.



FIGURA 1- Estrutura bidimensional do ácido húmico. Schulten e Schnitzer (1993).

Através da estrutura bidimensional proposta por Schutten e Shnitzer, pode-se observar pontos hidrofóbicos (aromáticos) e pontos hidrofílicos (grupos alifáticos) que contribuem para os diferentes mecanismos de sorção dos HPAs ao solo. Pode-se também observar que este modelo proposto não apresenta íons metálicos, que é referenciado por outros autores como Sposito (1989), que menciona a presença de íons metálicos com ferro, alumínio e sílica do solo.

Estudos realizados por Weissenfels et al. (1992) mostraram que a quantidade de carbono orgânico e a hidrofobicidade da matéria orgânica do solo são considerados os parâmetros responsáveis pelo decréscimo da disponibilidade dos HPAs no meio ambiente.

Gauthier et al. (1986) também mostraram que a aromaticidade do substrato húmico exerce papel importante nas ligações de poluentes aromáticos. Eles estabeleceram a hipótese que um aumento no número de ligações de carbono conjugadas aumentam a polaridade do substrato húmico e sua habilidade de ligar-se a compostos orgânicos neutros não polares.

Dados da literatura (Gauthier et al., 1986; Chiou et al., 1987; Chin e Weber, 1989) mostraram que tanto a aromaticidade quanto o peso molecular, são bons indicadores da habilidade das substâncias húmicas na retenção de contaminantes orgânicos não polares.

Sabe-se que a composição química das substâncias húmicas presentes nos solos varia muito com a região, tipo de solo e clima, daí a dificuldade de se pesquisar a estrutura dessas moléculas, entretanto é consenso que essas substâncias são as maiores responsáveis pelos mecanismos de sorção de contaminantes orgânicos ao solo.

3.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

3.3.1 Propriedades dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs constituem uma classe de compostos químicos orgânicos perigosos, formados por dois ou mais anéis de benzeno, em arranjos lineares, angulares ou em grupos, contendo carbono e hidrogênio (Cerniglia, 1992; Edwards, 1997). Alguns contêm heteroátomos como enxofre e nitrogênio e formam um grande e heterogêneo grupo de mais de uma centena de compostos, entretanto as moléculas mais tóxicas conhecidas atualmente possuem de quatro a sete anéis de benzeno. Neste grupo estão inclusos dois dos compostos objeto desse estudo: pireno e benzo(a)pireno; os outros dois compostos são antraceno e fluoranteno, que possuem três anéis de benzeno.

Estes compostos são poluentes orgânicos de grande persistência (POP) ambiental e estão na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 2004), e desde a sua descoberta alguns são reconhecidamente carcinogênicos e mutagênicos (Keith e Telliard, 1979). São compostos hidrofóbicos e praticamente insolúveis em água, o que contribui para sua persistência no meio ambiente. Seu caráter lipofílico, persistente e genotóxico aumentam com o aumento do tamanho molecular a partir das moléculas com quatro ou cinco anéis de benzeno (Jacob et. al., 1986).

Esses compostos aromáticos persistentes são formados pela combustão incompleta de materiais orgânicos, como a madeira e combustíveis fósseis e estão associados com uma ampla lista de resíduos industriais: refinaria, produção de coque, preservação de madeira (creosoto) e combustíveis fósseis (Ramzi, 1988). A maior fonte de contaminação de HPAs no meio ambiente em nossos dias é proveniente de produtos de petróleo (Roberts, 1998).

As características dos HPAs que afetam sua sorção em solo são: características químicas, solubilidade em água e tamanho molecular (Ramzi, 1988). As propriedades químicas e físico-químicas dos HPAs são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares. Os valores de

algumas constantes físico-químicas relevantes para a compreensão do comportamento ambiental desses compostos, são apresentadas na TAB.2.

A partir dos dados apresentados na TAB.2, pode-se observar algumas características gerais dos HPAs: baixa solubilidade em água; altamente solúveis em solventes orgânicos e altamente lipofílicos; suas afinidades por fases orgânicas, lipofílicas, expressas através do coeficiente de partição octanol-água(K_{ow}), são elevadas.

As propriedades apresentadas na TAB.2 são de extrema importância para este estudo. A baixa solubilidade em água, alta hidrofobicidade e elevado K_{ow} , favorecem a retenção desses compostos na matéria orgânica do solo. A elevada solubilidade em metanol favorece, no entanto o aumento da mobilidade no meio ambiente. O benzo(a)pireno, composto comprovadamente mais tóxico é por esse motivo, o mais importante HPA a ser estudado.

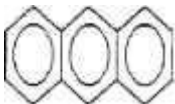
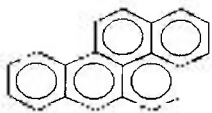
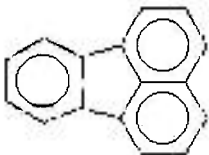

Na TAB.3 são mostradas as características toxicológicas e de saúde humana dos compostos estudados.

3.3.2 Comportamento de HPAs em solo

A sorção de HPAs no solo é um processo complexo que envolve interações entre o soluto (HPAs), o solvente (água e/ou solvente orgânico) e o sistema adsorvedor (solo). As interações dos HPAs no solo podem ocorrer por mecanismos distintos. As moléculas podem ser sorvidas principalmente pela matéria orgânica do solo; podem ser transformadas por degradação biológica ou fotodegradação; podem ser volatilizadas ou absorvidas pelas plantas.

A maneira pela qual contaminantes são sorvidos no solo varia com a natureza do contaminante e as características do solo ou sedimento (Chiou et al., 1979; Karichhoff et al., 1979).

TABELA 2-Constantes físico-químicas dos HPAs (antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno).

Composto	Estrutura Química	Fórmula	Peso Molecular (g)	Número de Anéis	solub. em água ($\mu\text{g L}^{-1}$)	solub. em metanol (mg L^{-1})	Log Kow
Antraceno		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178,23	3	73-76	857	4,55
Benzo(a)pireno		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252,31	5	2,3-3,8	--	6,07
Fluoranteno		$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202,25	3	260	14.238	4,69
Pireno		$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	278,34	4	77-135	13.610	4,85

Kow: coeficiente de partição octanol/água (medida que define a hidrofobicidade do contaminante)

Tabela adaptada da:

a ATSDR (1995)

b NIST (2004) e

c IUPAC (2004)

A composição do solo apresenta como constituinte primário o material mineral e orgânico. Sob condições de baixa umidade o material mineral do solo age como adsorvedor e o contaminante orgânico é sorvido na superfície das partículas minerais. A matéria orgânica do solo age como absorvedor, ou como meio de partição onde o composto orgânico sorvido dissolve (partição) na matriz da matéria orgânica do solo. Então, o solo é caracterizado como um sorvedor de dupla função no qual a parte mineral sorve o contaminante por adsorção enquanto que a fração de matéria orgânica sorve o contaminante por processo de partição (Chiou et al., 1983; Chiou et al., 1985, Chiou e Shoup, 1985).

TABELA 3 - Características toxicológicas dos compostos HPAs (antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno). Tabela adaptada da EPA (1996).

Composto	Limite baseado na potabilidade da água (mg L ⁻¹)	Classificação carcinogênica	Dose referência (mg kg ⁻¹ d ⁻¹) *
Antraceno	1.0	D	3.10 ⁻¹
Benzo(a)pireno	2.10 ⁻⁴	B2	--
Fluoranteno	1.0	D	4.10 ⁻²
Pireno	1.0	D	3.10 ⁻²

* **Dose Referência:** Valor de toxicidade para avaliação do potencial de efeito não carcinogênico a saúde humana. Estimativa da taxa de absorção diária ao longo da vida que não resultará em efeitos adversos significativos a saúde humana.

TABELA 3 - *Continuação* – Classificação da Evidência de Carcinogenicidade.

Categoria	Critério
A	Carcinogênico humano, com evidência suficiente de estudos epidemiológicos.
B1	Provável carcinogênico humano, com limitada evidência de estudos epidemiológicos.
B2	Provável carcinogênico humano, com evidência suficiente de estudos em animais e evidência inadequada ou sem dados de estudos epidemiológicos.
C	Provável carcinogênico humano, com limitada evidência de estudos em animais na falta de dados para humanos.
D	Não classificado como carcinogênico humano, devido à inadequação das evidências animais e humanas.
E	Evidência de não carcinogenicidade para humanos, sem nenhuma evidência de carcinogenicidade em ao menos dois testes adequados em animais em diferentes espécies, ou em ambos estudos epidemiológicos e animais.

3.3.2.1 Adsorção versus Processo de partição

Considerando um sistema aquoso natural com vários contaminantes orgânicos presentes, a adsorção destes ao material mineral do solo ocorre como uma consequência da competição entre todas as espécies, inclusive a água. Na presença de água, o material mineral do solo tem preferência a adsorver a água por causa da sua semelhança molecular polar, enquanto que a matéria orgânica do solo prefere absorver o contaminante presente na água. Isto representa que os contaminantes orgânicos (não iônicos) não são significativamente adsorvidos ao mineral, e que a partição do contaminante não é afetada pela água ou por outros contaminantes. Portanto dois processos ocorrem: 1) o contaminante orgânico é impedido pela água a aderir à superfície mineral do solo e ao mesmo tempo; 2) o contaminante orgânico é capaz de ser distribuído na matéria orgânica do solo.

A FIG. 2 esquematiza a camada de água adsorvida a fração mineral do solo, a matéria orgânica aderida ao solo e a partição do contaminante orgânico na matéria orgânica do solo.



FIGURA 2 – Interação de compostos orgânicos com o solo: adsorção versus processo de partição (Chiou e Kile, 1998).

3.3.2.2 Interação hidrofóbica

A interação hidrofóbica é o mecanismo pelo qual a molécula orgânica se liga à fração orgânica do solo, formando complexos intermoleculares e interações intramoleculares. O nome é proveniente do fenômeno da aparente repulsão entre a água e hidrocarbonetos. Essa interação está relacionada aos valores de K_{ow} da substância e é de fundamental importância nos processos de sorção de HPAs no solo.

Substâncias húmicas se ligam a contaminantes orgânicos principalmente através de interações hidrofóbicas (Rav-Acha e Rebhun, 1992).

Bockting et. al. (1993) mostraram que a sorção pode ser causada por várias interações intermoleculares das quais a ligação hidrofóbica causada pela repulsão de moléculas pela água é geralmente considerada a mais importante para compostos orgânicos não polares.

Estudos realizados por Karickhoff (1980) e Robison et al. (1990), mostraram que um mecanismo de interação hidrofóbico é envolvido entre os HPAs e o solo. Esse mecanismo é baseado em dois processos cinéticos distintos: 1) quando os HPAs atingem o solo, eles são rapidamente sorvidos nas superfícies hidrofóbicas (ácidos húmicos) do solo por interações hidrofóbicas; 2) num segundo passo, ocorre uma migração dos HPAs hidrofóbicos aos sítios menos acessíveis dentro da matriz do solo (microporos) e podendo ocorrer: A) difusão na matéria orgânica e B) difusão para os microporos. Acredita-se que este segundo processo seja mais lento e ocorra até que a capacidade orgânica do solo seja saturada e o equilíbrio seja atingido.

Magee et al (1991) avaliaram o mecanismo de interação de fenantreno com o solo e apresentaram um esquema simples (FIG.3) dos possíveis equilíbrios que foram estabelecidos entre o fenantreno com a matéria orgânica dissolvida (MOD) (K_d^{mo}), matéria orgânica e inorgânica aderida ao solo (K_d^s), além do equilíbrio entre a matéria orgânica dissolvida (MOD) e o solo (K_{mod}^s). Sabe-se que

aproximadamente 1% da matéria orgânica total está presente como matéria orgânica dissolvida.

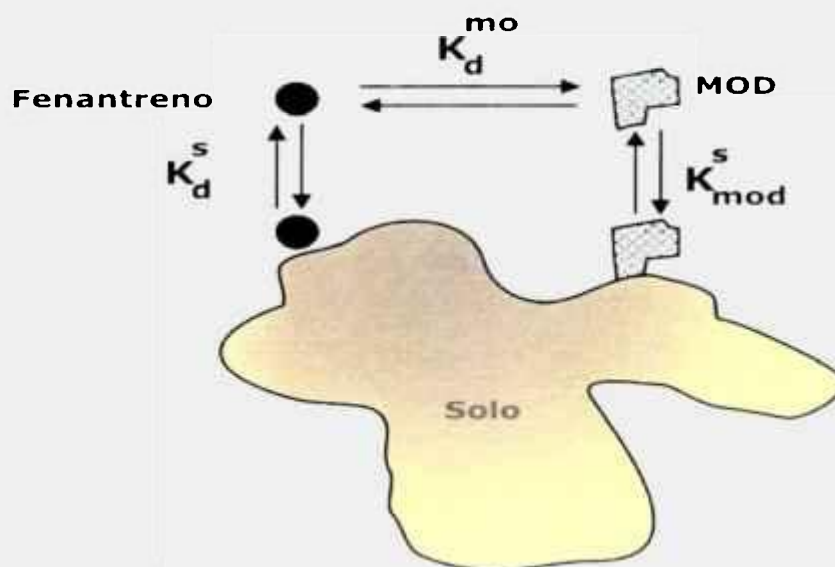


FIGURA 3 -Equilíbrio de partição do fenantreno com o solo (Magee et al., 1991).

K_d^s – Coeficiente de partição poluente/fase estacionária sólida(solo)

K_d^{mo} – Coeficiente de partição poluente/fase estacionária líquida (matéria orgânica dissolvida).

K_{mod}^s -- Coeficiente de partição matéria orgânica dissolvida/fase estacionária sólida (solo).

Num outro estudo, Rav-Acha e Rebhun (1992), propuseram um modelo mais completo (FIG.4) das interações entre os poluentes orgânicos, as substâncias húmicas do solo e a fase aquosa. Esse modelo sugere que as interações entre poluentes orgânicos, matéria orgânica, fase sólida e fase aquosa podem ocorrer, simultaneamente, em cinco etapas conforme descritas a seguir:

- 1) Adsorção do poluente orgânico na superfície do solo;
- 2) Adsorção do poluente orgânico ao complexo solo-humus (solo coberto por substâncias húmicas);

- 3) Ligação do poluente orgânico com as substâncias húmicas dissolvidas no meio, para formar complexo poluente-ácido húmico;
- 4) Adsorção do complexo poluente-ácido húmico a fase sólida do solo mineral;
- 5) Desorção do poluente orgânico da fase sólida, solubilizado pelas substâncias húmicas dissolvidas.

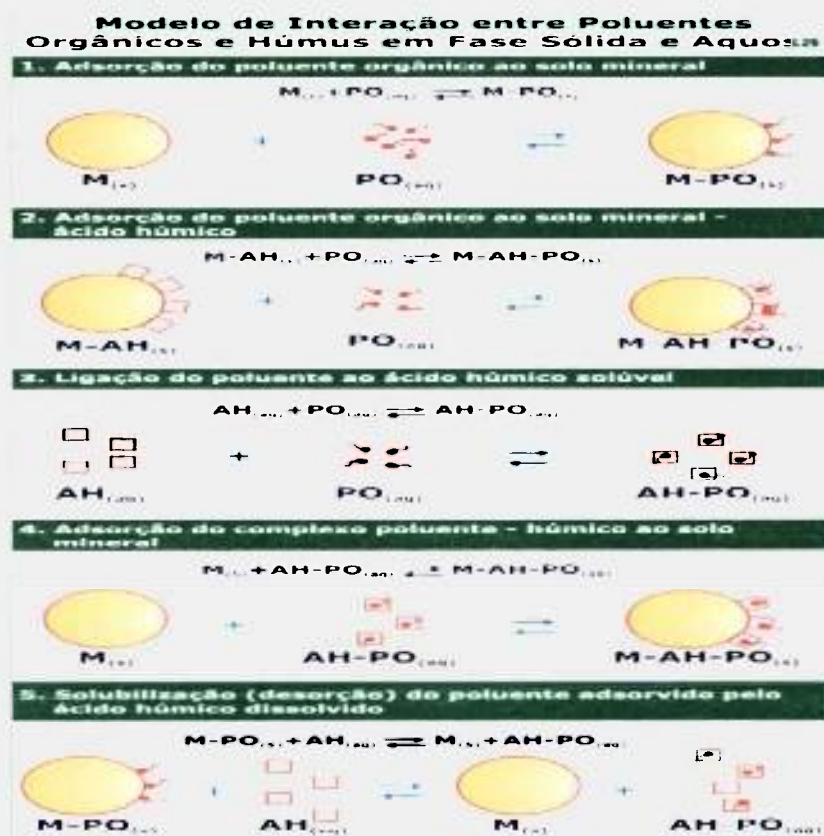


FIGURA 4 - Modelo de Interação entre poluentes orgânicos e húmus em fase sólida e aquosa. Adaptado de Rav-Acha e Rebhun (1992).

Legenda:

M(s) – solo mineral

PO – Poluente orgânico

M-AH – solo-ácido húmico

M-AH-PO – solo-ácido húmico-poluente orgânico

AH – Ácido Húmico

AH-PO – ácido húmico-poluente orgânico

M-PO – solo-poluente orgânico

Fanget et al. (2002) também constataram que substâncias húmicas fixam-se nas superfícies de minerais argilosos e modificam os sítios de sorção para poluentes orgânicos hidrofóbicos (POH). As substâncias húmicas dissolvidas complexam com POH por mecanismos de ligação reversível normalmente representado pelo coeficiente de partição (K_{oc}). Eles também observaram que quando a quantidade de ácido húmico adsorvido sobre a caolita aumenta, ocorre decréscimo do pH da solução, sugerindo uma quimiosorção entre ácido húmico e a argila. A adsorção do ácido húmico a argila é tanto maior quanto maior o peso molecular do ácido húmico.

Estudos realizados por Goyne et al. (2004), mostraram que a energia de sorção resultante da interação dos compostos orgânicos com os poros do solo pode aumentar a retenção dos compostos orgânicos hidrofóbicos nos microporos do solo mineral com diâmetros menores que 2 nm.

De acordo com as observações de Chiou et al. (1983), vários experimentos indicaram que a sorção de compostos orgânicos não iônicos em meio aquoso no solo consiste primeiramente de partição para a fase orgânica do solo. A adsorção a fração mineral do solo é de pouca importância em solos úmidos, provavelmente por causa da forte interação dipolo entre solo mineral e a água que exclui solutos orgânicos neutros desta porção do solo. O equilíbrio de partição entre a fase do solo e o contaminante na fase aquosa leva em consideração a solubilidade do contaminante na substância húmica dissolvida.

Young e Weber (1995) detalharam ainda mais a interação dos poluentes orgânicos com o solo, consideram que a matéria orgânica do solo é heterogênea e consistem de componentes mais acessíveis, denominados matéria orgânica tipo borracha ("soft" ou "rubbery") e componentes menos acessíveis, denominados rígidos ou vítreos ("hard" ou "glassy") que exibem comportamentos de sorção diferentes (FIG 5). Eles ainda propõem que uma isoterma de sorção não linear é resultante da interação com a matéria orgânica vítrea do solo ("hard" ou "glassy").

A FIG. 5 mostra como um poluente orgânico interage com a superfície heterogênea da matéria orgânica do solo. O poluente orgânico pode ser sorvido superficialmente pela matéria orgânica aderida a fração mineral ou a fração orgânica solúvel. Numa segunda etapa, o poluente orgânico pode difundir para dentro dos mesoporos e microporos e interagir com a matéria orgânica “rubbery” ou “soft” (microporos mais acessíveis) ou “glassy” e “hard” (microporos menos acessíveis). A maioria dos adsorvedores são corpos altamente porosos com uma área superficial interna muito grande. A superfície externa constitui somente uma pequena fração da superfície total do adsorvedor (Chiou, 2002).

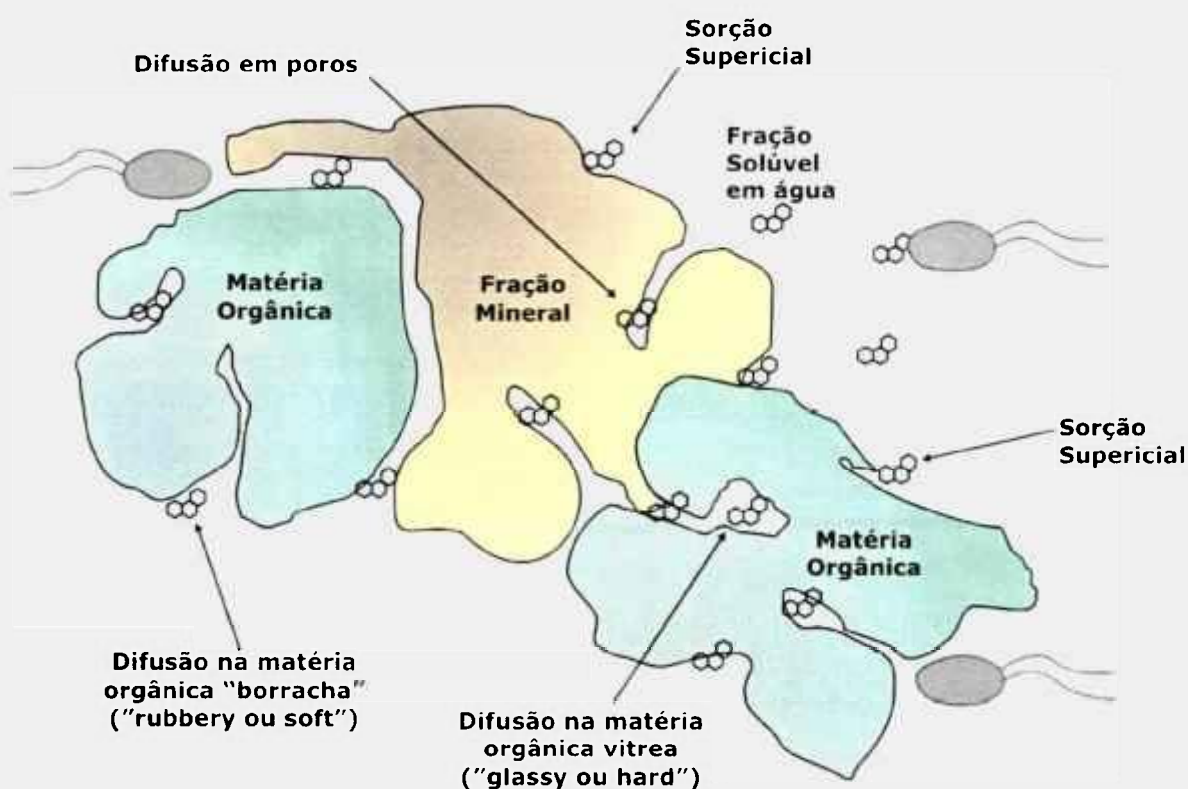


FIGURA 5 - Comportamento do contaminante orgânico no solo. Adaptado de Semple et al. (2003).

Através das informações apresentadas neste capítulo, pode-se observar o grau de complexidade dos mecanismos que atuam no comportamento de compostos orgânicos no solo. Daí a importância de estudos mais aprofundados desses mecanismos objetivando melhor conhecimento do comportamento de HPA's em contaminações ambientais.

3.3.3 Análises Químicas

As análises químicas dos HPAs foram realizadas no laboratório da CETREL Empresa de Proteção Ambiental.

A metodologia utilizada na quantificação dos HPAs de interesse está baseada no método EPA 8270C, "Gás Chromatography/Mass Spectrometry for Semivolatile Organics: Capillary Column Technique".

3.3.3.1 Método de análise EPA 8270C

Para análise de compostos semivoláteis pelo método EPA 8270C, as amostras são preparadas para análises por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas utilizando-se, inicialmente, o procedimento de preparação de amostra conforme descrito no método EPA 3500 e caso necessário, as amostras passam por processo de "cleanup" descrito no método EPA 3600.

O método EPA 8270C é usado para determinar a concentração de compostos semivoláteis em extratos preparados de matrizes sólidas e líquidas. É um método que pode ser utilizado para quantificar a maioria dos compostos neutros, ácidos e básicos, solúveis em diclorometano e capazes de eluir sem derivatização como picos definidos de uma coluna cromatográfica capilar. Tais compostos incluem hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, hidrocarbonetos clorados e pesticidas, ésteres ftálicos, ésteres organofosfatos, nitrosaminas, aldeídos, anilinas, piridinas, quinolinas, compostos nitroaromáticos e fenóis.

3.3.3.2 Princípio da análise instrumental (GC/MS)

No cromatógrafo os compostos presentes na amostra foram separados em uma coluna capilar onde foram obtidos seus tempos de retenção e, posteriormente, enviados em ordem de eluição para um espectrômetro de massas para a identificação e quantificação dos compostos de interesse do presente

estudo. No espectrômetro de massas cada composto é bombardeado por um feixe de elétrons que provoca sua fragmentação em unidades de diferentes massas características de cada composto. O fragmentograma gerado permite a identificação de cada composto e a intensidade destes fragmentos à quantificação do mesmo na amostra através da comparação com a curva de calibração preparada previamente.

As análises cromatográficas acopladas ao espectrômetro de massas foram executadas em três etapas distintas: aquisição, quantificação e edição dos dados. O software permitiu a aquisição de dados em modo SIM (Singular Ion Monitoring). No modo SIM, selecionaram-se as unidades de massas a serem monitoradas na amostra, onde somente os compostos que geram fragmentos das massas escolhidas foram monitorados no tempo de análise. A quantificação dos compostos foi feita através de associação dos dados obtidos com a curva de calibração analítica obtida utilizando-se padrões que contém os poluentes prioritários semivoláteis de interesse.

3.3.3.3 Preparação de amostra líquida

Segundo o método EPA 8270C devem-se coletar as amostras líquidas previamente em frasco de vidro âmbar, procedendo-se com a preparação da amostra conforme especificado na metodologia EPA 3500 e descrito a seguir:

- Transferir 1 L de amostra para funil de separação de 2 L;
- Adicionar 30 mL de cloreto de metileno;
- Agitar o funil de separação manualmente durante 2 minutos;
- Esperar que separe as duas fases de solvente/água;
- Transferir a fase com solvente para o erlenmeyer, filtrando previamente em meio a sulfato de sódio;
- Repetir o procedimento de extração por mais duas vezes;
- Juntar as 3 alíquotas de 30 mL de extrato e concentrar a 1 mL através de sistema de concentração com nitrogênio;
- Transferir o extrato para vial de 2 mL e analisar por GC/MS.

3.4 Isotermas de sorção

Existem vários modelos na literatura que descrevem os dados experimentais das isotermas de sorção. O modelo de Freundlich é o mais freqüentemente aplicado em problemas de contaminação de água subterrânea (Cleary, 1991), sendo por esse motivo, o modelo utilizado nesse trabalho.

A isoterma de equilíbrio de Freundlich é dada pela equação (1):

$$S = K_d C^N \quad \text{eq. (1)}$$

Onde S é a concentração do contaminante na fase sólida (solo); K_d é o coeficiente de distribuição; C é a massa de contaminante na fase líquida e N é o expoente da equação, que pode ser menor, igual ou maior que um, representando respectivamente uma sorção desfavorável, linear ou favorável. Um caso especial da isoterma de Freundlich é a do equilíbrio linear de sorção, quando $N = 1$, é expressa pela equação (2).

$$S = K_d C \quad \text{eq.(2)}$$

Onde a unidade de K_d é expressa pela equação (3) em $L \text{ kg}^{-1}$.

$$K_d = \frac{S}{C} = \frac{\text{massa do contaminante por volume unitário de sólido seco}}{\text{massa do contaminante por volume unitário de líquido}} \quad \text{eq.(3)}$$

A sorção de contaminante em solução aquosa por sólidos pode ser descrita por cinco tipos de isotermas: isoterma tipo-S; tipo-L; tipo-H, tipo-C e tipo-côncava, apresentadas na Figura 2.

Giles et al. (1974) afirmou que a forma das isotermas determina o mecanismo de adsorção e assim pode ser usada para explicar a natureza da sorção do contaminante ao solo.

As isotermas com curvas tipo-S são explicadas por Giles et al. (1974) como a adsorção onde as moléculas do contaminante ligam-se entre si com a

superfície do sólido. A inclinação da isoterma a baixa concentração do contaminante é pouco acentuada devido a uma adsorção dispersa do contaminante ao solo, não permitindo que as moléculas adsorvidas possam interagir entre si. Numa segunda fase as primeiras moléculas adsorvidas irão favorecer a adsorção das próximas, aumentando drasticamente a adsorção até determinado ponto onde todos os sítios do sólido estejam ocupados pelos contaminantes e então a inclinação da isoterma começa a estabilizar.

Segundo McBride (1994), isotermas tipo-S sugerem uma adsorção cooperativa que funciona se a interação adsorbato-adsorbato for maior que a interação adsorbato-adsorvente. Esta condição favorece o agrupamento de moléculas do adsorbato na superfície, pois eles se ligam mais fortemente entre si do que com a superfície.

Sposito (1989) propôs que as espécies ligantes presentes na solução competem com o solo pela adsorção do contaminante. Assim que essas espécies ligantes complexam com o contaminante, todo contaminante adicional estará livre para ser adsorvido pelo solo sem nenhuma competição das espécies ligantes presentes. Isoterma tipo-S ocorre normalmente quando o sólido tem grande afinidade pelo solvente.

Isoterma do tipo-L é conhecida como a curva clássica de Langmuir, onde a adsorção do contaminante no solo começa a decrescer a inclinação da curva de adsorção com a saturação dos sítios. Neste caso o sólido tem grande afinidade pelo contaminante.

Giles et al. (1974) mostraram que as curvas tipo-L são encontradas em sistemas onde a energia de ativação para a adsorção/desorção de cada contaminante não é afetada por outros contaminantes e solventes no sistema.

Isoterma com curva do tipo H é uma versão extrema da curva do tipo-L. Esta curva descreve a adsorção de contaminantes de “elevada afinidade” ao solo.

Segundo Stevenson (1994), a curva do tipo-H caracteriza uma afinidade atípica muito alta do contaminante pelo solo.

A curva do tipo-C, de inclinação e partição constantes, sugere que o número de sítios de sorção disponíveis permanece constante por uma larga faixa de concentrações de contaminante ou as superfícies disponíveis expandam-se proporcionalmente com a quantidade de material adsorvido até o ponto onde todos os sítios disponíveis sejam preenchidos.

Giles et al. (1974) discutiram dois modelos conceituais de como os sítios de sorção disponíveis podem expandir de maneira proporcional à massa adsorvente. O modelo onde o solo apresenta microporos e o contaminante tem muito mais afinidade por estas superfícies do solo do que pela água, é o mais adequado para solos. As moléculas dos contaminantes entram nos microporos do solo e agem como moléculas que são introduzidas a força, abrindo mais sítios de sorção pela contínua penetração.

Isotermas com curva do tipo côncava são isotermas que ocorrem a baixas concentrações do contaminante. De acordo com Perry e Chilton (1980) isotermas côncavas são consideradas normalmente isotermas desfavoráveis ao sistema. Segundo Hinz (2001) isotermas tipo-S tem uma forma côncava a baixas concentrações.



FIGURA 6 - Tipos de isotermas de sorção

Dados da literatura têm apresentado isotermas de adsorção lineares (Karickhoff, et al., 1979; McCarthy e Jimenes, 1985; Ramzi, 1988; Magee et al., 1991; Rav-Acha e Rebhun, 1992) e não lineares (Salloum et al., 2001; Mao et al., 2002; Gunasekara e Xing 2003; Laegdsmand et al., 2004) para descrever a retenção dos HPAs por materiais sólidos. O grau de não linearidade é devido, provavelmente, a heterogeneidade dos sítios de sorção ou aos seus diferentes mecanismos de interação.

Lee et al. (2002) mostraram que contaminantes agregados ao solo podem criar uma ampla variedade de mecanismos de sorção, desorção e transporte de soluto devido à estrutura dos poros intra-agregados, assim como a natureza química da matéria orgânica do solo (Carmo et al., 2000) e acessibilidade a superfícies da argila (Hundal et al., 2001).

Karickhoff (1979) obteve isotermas de adsorção lineares para o pireno em solos arenosos, e Means et al. (1980) obtiveram isotermas lineares, também para o pireno, em solos com elevado teor de argila.

McCarthy e Jimenez (1985) alcançaram isotermas lineares até o limite de solubilidade para o benzo(a)pireno, e Ramzi (1988) apresentou isotermas lineares em meio água/metanol para o fluoreno e fluoranteno em solos argilosos.

Rav-Acha e Rebhun (1992) apresentaram uma proposta dos vários mecanismos de sorção entre poluentes orgânicos hidrofóbicos, o solo e as substâncias húmicas dissolvidas no solo e obtiveram isotermas lineares para o fluoranteno em bentonita.

Em contrapartida, Salloum et al. (2001) e Mao et al. (2002) mostraram que a sorção de fenantreno por uma amostra rica em orgânicos alifáticos (deficiente em aromáticos) gera isotermas não lineares, enquanto Magee et al. (1991) obtiveram isotermas lineares para o fenantreno em solo arenoso.

Gunasekara e Xing (2003) obtiveram isotermas não lineares para o naftaleno em ácido húmico, solo, humina e lignina. Xing (2001a) observou uma boa correlação entre a aromaticidade da amostra e isotermas não lineares.

Quando se utiliza modelo de transporte de poluentes o processo de sorção é freqüentemente simplificado assumindo-se que as isotermas sejam lineares, equilíbrio instantâneo e sorção reversível (Jury et al., 1983; Myrand et al., 1992). Entretanto, várias pesquisas observaram que, a sorção tende a ser não linear para compostos orgânicos hidrofóbicos (Kishi et al., 1990; Weber et al., 1992; Xing e Pignatello, 1996) e de acordo com Weber et al. (1992), adsorção não linear deveria ser esperada se a faixa de concentração do contaminante for mais ampla.

Inúmeros mecanismos têm sido sugeridos para explicar esses diferentes tipos de isotermas obtidos em vários trabalhos publicados. Os mecanismos propostos incluem a obtenção incompleta do equilíbrio verdadeiro (Xing e Pignatello, 1996); sorção em múltiplos sítios da matéria orgânica com diferentes afinidades aos HPAs (Weber e Huang, 1996; Chefetz et al., 2000); sorção induzida pelo aumento de sítios orgânicos (Chefetz et al., 2000) e competição dos lipídios do solo por sítios de sorção (Kohl e Rice, 1999).

As literaturas citadas anteriormente mostram que existem diversos mecanismos que governam os processos de sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos como os HPAs, pelo solo e matéria orgânica. Entretanto, as experiências dos vários autores mostram que ainda não se conseguiu estabelecer um conceito definido sobre o comportamento desses compostos no solo.

3.5 Mobilidade dos HPAs no solo e os coeficientes de distribuição (Kd, Koc e Kow)

Muitas são as variáveis que envolvem o processo de mobilidade de contaminantes orgânicos. O conhecimento do comportamento desses compostos no solo é necessário, porém altamente complexo e pouco explorado.

Vários são os estudos realizados por pesquisadores em diversas partes do mundo envolvendo compostos orgânicos como HPAs em solos (Karickhoff, et al., 1979; Karickhoff, 1980; Gauthier et al. 1987; Ramzi, 1988; Pichler, 1995; Raber et al. 1998), entretanto, não foram encontrados dados de pesquisa do comportamento dos HPAs em solo tropical.

Até a década de sessenta considerava-se que poluentes orgânicos como pesticidas, nunca poderiam atingir a água subterrânea devido à sua alta sorção pelo material orgânico do solo (Beran e Guth, 1965). Entretanto, outros estudos *in situ* demonstraram que micropoluentes hidrofóbicos como os HPAs podem também ser transportados pelos macroporos do solo (Chiou et al., 1979) desorvendo-se do solo (Bierl et al., 1984) e assim contaminar os recursos de água subterrânea.

Sabe-se que HPAs são geralmente imóveis e persistentes devido a sua baixa solubilidade em água (Rippen, 1992). Entretanto, outros autores (Johnson e Amy, 1995; Villholth, 1999; Mackay e Gschwend, 2001) têm mostrado que a matéria orgânica dissolvida pode aumentar a solubilidade desses compostos em água, em solos contaminados em uma ou mais ordem de grandeza.

Quando os HPAs atingem o solo, eles são afetados por diversos mecanismos que podem incluir desde imobilização por sorção; transformação por degradação biológica ou fotodegradação; volatilização e até absorção pelas plantas. Esses mecanismos são mais efetivos na zona superficial do solo, geralmente nos primeiros 50 cm do horizonte superficial do solo (Overcash e Pal, 1979).

Desses mecanismos, a sorção é talvez a interação mais importante, pois ela influencia a taxa de mobilidade do contaminante no solo. A sorção afeta a biodegradação e a atenuação dos compostos orgânicos no solo. Ela atua também como um mecanismo que retarda ou retém as espécies na superfície do solo e possibilita a decomposição dos compostos tóxicos em não tóxicos. Se a taxa de mobilidade é menor do que a taxa de decomposição (biodegradação e/ou qualquer outro processo de degradação), o risco da contaminação da água

subterrânea é reduzido (Ramzi, 1988). Conhecer, portanto, os mecanismos de sorção, são de fundamental importância para a compreensão do comportamento dos contaminantes e conseqüentemente a preservação do aquífero.

Uma forma de avaliar-se o comportamento de sorção e de mobilidade dos HPAs no solo é através dos valores de K_d (coeficiente de distribuição, que também pode ser denominado de coeficiente de partição), K_{oc} (coeficiente de partição correlacionado com substâncias orgânicas) e K_{ow} (fator de hidrofobicidade).

Conforme mostrado na equação (3), o coeficiente de distribuição do contaminante entre solo-água (K_d) é a medida de um composto entre as fases sólidas e líquidas. O parâmetro K_d é uma importante ferramenta na estimativa do potencial de adsorção do contaminante dissolvido em contato com o solo. Quanto maior o K_d , maior a tendência do contaminante ficar adsorvido ao solo ou sedimento (Cetesb, 2001).

Devido à importância do carbono orgânico presente no solo na sorção e distribuição de compostos orgânicos, o coeficiente de distribuição (K_d) é geralmente expresso por K_{oc} ; onde K_{oc} é o coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica do solo.

$$k_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad \text{eq.(4)}$$

onde:

K_{oc} = coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico (dm^3/kg substância orgânica)

f_{oc} = fração de carbono orgânico (kg substância orgânica/ kg solo seco)

Koc é, portanto, o coeficiente de partição do contaminante entre solo-água corrigido pela matéria orgânica do solo. A força de sorção entre HPAs e solo é medida pelo coeficiente de partição Koc, que depende das propriedades físico-químicas do contaminante e da porcentagem de carbono orgânico do solo.

Os valores de Koc são normalmente determinados com base nos valores de Kd e corrigidos pela fração orgânica do solo. No manual de valores de Koc para solo (Soil Screening Guidance, EPA, 1996) são apresentadas amplas faixas de valores de Koc para um grande número de compostos orgânicos, que foram obtidas, em sua maioria, por isotermas de sorção. Já num relatório holandês (Bockting et al, 1993) a relação entre Kow e Koc é freqüentemente utilizada para estabelecerem-se os valores de Koc. Esta forma simplificada aparentemente representa bem a sorção de contaminantes orgânicos ao solo.

Means et al. (1980) afirmaram que Koc depende preferencialmente da porcentagem de carbono orgânico no solo, sendo que variações de pH, capacidade de troca catiônica, textura e teor de argila contribuem pouco para a variação dos valores de Koc.

O coeficiente de partição octanol-água, Kow, é outro importante coeficiente para a mobilidade dos HPAs. Kow é definido como a relação da concentração de um contaminante orgânico na fase octanol e a concentração do contaminante na fase aquosa.

O valor de Kow pode ser usado para estimar o comportamento de compostos orgânicos hidrofóbicos que não interagem eletricamente com a superfície do solo. O Kow é um coeficiente muito útil para previsão de outros parâmetros como Koc, quando este não se encontra disponível na literatura (Kehew, 2001).

$$Kow = \frac{\text{Concentração do composto químico em octanol}}{\text{Concentração do composto químico em água}} \quad \text{eq.(5)}$$

Kow é uma medida que define a hidrofobicidade de um composto orgânico e é um parâmetro comumente utilizado na área ambiental. Koc está fortemente correlacionado com Kow numa relação linear expressa pela equação 6:

$$\text{Log Koc} = a \log \text{Kow} + b \quad \text{eq.(6)}$$

Onde a e b são coeficientes relacionados com os compostos e tipo de matéria orgânica sobre o solo.

Um estudo realizado por Karickhoff (1984) obteve a seguinte equação (7) que relaciona Koc e Kow:

$$\log \text{Koc} = 0,989 \log \text{Kow} - 0,346 \quad \text{eq.(7)}$$

Enquanto Means et al. (1980) encontraram uma outra equação (8) que relaciona Koc e Kow:

$$\log \text{Koc} = \log \text{Kow} - 0,317 \quad \text{eq.(8)}$$

Gustafson e Dickhut (1995) mostraram que a concentração de HPAs em água depende principalmente da sua hidrofobicidade.

O Kow é um parâmetro muito importante nos estudos relacionados à distribuição de moléculas orgânicas no ambiente. Observou-se que ele está relacionado com a solubilidade em água, com os coeficientes de partição solo/solução (Chiou et al., 1979; Kawamoto e Urano, 1989), com o fator de bioconcentração para a vida aquática (Montgomery, 1997; Lu et al., 1999), com o fator de retenção em cromatografia líquida de fase reversa (Woodburn et al., 1992), com o tempo de retenção em cromatografia líquida de alta performance-HPLC (Burkhard e Kuehl, 1986) e com muitos outros indicadores de interesse ambiental.

Com base nos diferentes coeficientes discutidos neste capítulo, pode-se afirmar que K_d , K_{oc} e K_{ow} são de fundamental importância para a previsão da mobilidade dos HPAs. Portanto, quanto maior o conhecimento desses coeficientes e suas interações com o solo, melhor o entendimento da mobilidade de compostos hidrofóbicos como os HPAs no meio ambiente.

3.6 Importância da determinação do coeficiente de distribuição (K_d) para os estudos de análises de risco

O processo que consiste de tomada de decisões para avaliação e resposta a um vazamento de petróleo (ou produtos químicos em geral), baseado na proteção da saúde humana e do meio ambiente é denominado Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR, 2000).

Esse processo é na verdade um procedimento que integra métodos de avaliação de exposição e de risco, e modelos matemáticos de transporte de contaminantes, fornecendo subsídios ao processo de tomada de decisão relacionada à alocação de recursos, a urgência de ações corretivas, à necessidade de remediação, aos níveis de remediação aceitáveis e às alternativas tecnológicas aplicáveis.

Nos Estados Unidos esta metodologia é denominada RBCA – Risk-Based Corrective Action (ASTM-PS-104,1998), onde muitos estados modificaram sua estrutura adequando os parâmetros a suas necessidades. Em outros países, são utilizadas metodologias semelhantes a da ASTM-PS-104 (1998), baseando-se no mesmo conceito, porém com equações diferentes (ex.:C-Soil: metodologia holandesa). No Brasil, pela falta de consenso na utilização de um único método, a Câmara Ambiental do Comércio de Derivados de Petróleo criou um comitê para padronizar e “tropicalizar” a metodologia ASTM para São Paulo. Esse comitê formado por especialistas da CETESB, companhias de petróleo (BR, Ipiranga, Esso e Shell), empresas brasileiras de engenharia ambiental e consultores internacionais formalizaram em setembro de 2000 o procedimento: *Ações Corretivas Baseadas em Risco Aplicadas a Áreas Contaminadas com*

Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos. (ACBR, 2000).

Esse procedimento foi desenvolvido visando contribuir no processo de gerenciamento da contaminação em postos de serviços, bases de distribuição de combustíveis, terminais ou em outras áreas onde sejam manipulados e/ou armazenados compostos derivados de petróleo cru.

Em todos esses modelos, nacionais e internacionais, utilizam-se as propriedades físicas e químicas do composto para determinar seu comportamento no meio ambiente. Sabe-se que essas propriedades influenciam diretamente a mobilidade e persistência do contaminante no meio ambiente, daí a grande importância da utilização de valores o mais representativo possível, de dados importantes como o coeficiente de distribuição (K_d) nos modelos pré-estabelecidos. É importante ressaltar que apesar desses parâmetros já possuírem padrões obtidos em testes de campo e laboratório (em sua grande maioria realizados no exterior), eles são muito sensíveis ao tipo e composição do combustível, ao meio (tipo de solo) onde ocorreu o vazamento e às condições ambientais (ASTM, 1998). Portanto, estudos mais detalhados do comportamento desses contaminantes em solo brasileiro são necessários, para melhor adequação dos modelos pré-existentes as condições climáticas e ambientais brasileiras.

3.7 Efeito cosolvência

Solventes orgânicos agem como cosolventes de contaminantes orgânicos no meio ambiente. Denomina-se efeito da cosolvência o efeito de um determinado solvente orgânico, completamente miscível em água, agir na solubilidade e sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos.

Cosolvência é geralmente baseado numa equação log-linear (equação 9), onde o aumento da concentração do cosolvente causa um aumento logarítmico da solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos (Cline et al., 1991; Yalkowsky e Manerjee, 1992; Li e Yalkowsky, 1998).

$$\text{Log } S_m = \text{Log } S_w + \sigma f \quad \text{eq. (9)}$$

Onde S_m é a solubilidade do contaminante na mistura água-solvente, S_w é a solubilidade em água pura, f é o volume do cosolvente na fase aquosa, e σ é a força da cosolvência.

Com base em dados teóricos, Rao et. al. (1990) afirmaram que o aumento do volume de solvente orgânico utilizado em uma mistura de solvente binária, aumenta a solubilidade dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos e a sorção desses compostos ao solo diminui.

Segundo Rao et al. (1990) cosolventes também podem alterar a natureza hidrofóbica da fração orgânica do solo, aumentando o teor de carbono orgânico dissolvido na fase solução, alterando desta forma todo o comportamento de contaminantes hidrofóbicos no solo.

Segundo Walters e Guiseppi-Elle (1988) o estudo da teoria da cosolvência é extremamente importante por duas razões principais. Primeiro a teoria facilita a previsão da sorção de um composto orgânico em uma mistura específica de água e solvente orgânico miscível. Isso implica no entendimento do destino e transporte de contaminantes orgânicos em casos reais como vazamentos de combustíveis. Segundo, a teoria pode ser utilizada para estimar K_d em soluções aquosas pela extrapolação do log-linear dos dados de K_d gerados em elevados volumes de solventes. Isso é importante para compostos altamente hidrofóbicos, pois determinações experimentais diretas da sorção em meio aquoso são extremamente difíceis, devido a baixa solubilidade desses compostos em água.

Em recente artigo de Corseuil et al. (2004), foi descrita a problemática do efeito da cosolvência em casos de vazamentos de postos de combustível onde gasolina, diesel e etanol estão presentes e o etanol atua como cosolvente, aumentando consideravelmente a solubilidade de compostos aromáticos como BTEX e HPAs presentes nos subprodutos de petróleo. Corseuil chama a atenção

para essa problemática e ressalta que no Brasil 60% dos municípios utilizam água subterrânea como fonte de água para consumo humano.

Evers e Smedes (1993) estudaram a sorção de contaminantes orgânicos utilizando o método da cosolvência. Basicamente o método da cosolvência é uma modificação do método em batelada, devido à adição de um cosolvente ao sistema solo-água. A presença do cosolvente gera uma interação extra pela formação de uma “3º fase” no meio. A “3º fase” pode ser constituída por colóides e outras macromoléculas e o contaminante orgânico liga-se a esta “3º fase”. Esta ligação é relativamente forte e sabe-se que compostos orgânicos muito hidrofóbicos como os HPAs tem grande afinidade por esta “3º fase”.

Portanto, problemas de vazamentos de combustíveis podem ser muito mais graves, já que o efeito da cosolvência tende a aumentar a solubilidade dos contaminantes orgânicos em meio aquoso, isto provoca uma redução dos valores de K_d e acarreta numa maior mobilidade dos contaminantes e maior risco de contaminação do aquífero.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Para desenvolver a parte experimental deste trabalho, foram necessárias 3 etapas:

- 1) Amostragem;
- 2) Caracterização físico-química das amostras de solo;
- 3) Ensaios de isotermas de sorção;
- 4) Análises químicas.

4.1 Amostragem

Foram coletadas amostras de solo deformadas (descaracterizado quanto às propriedades físicas originais) para este estudo. A amostragem ocorreu na região de Sorocaba, estado de São Paulo, numa área pouco impactada por contaminações ambientais.

A amostragem foi realizada em cada ponto de coleta do horizonte A (profundidade de 0 a 10 cm) e horizonte B (profundidade de 1,0 a 1,10 m) com um trado manual, sendo coletado aproximadamente 1 kg de amostra para cada ponto. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno, fechadas e devidamente etiquetadas.

As amostras de solo sofreram pré-tratamento que incluiu: secagem ao ar, peneiramento em peneiras aço inox de abertura de 2 mm e quarteamento para a obtenção de maior homogeneidade das mesmas antes dos ensaios de caracterização e dos experimentos de isotermas de sorção.

4.2 Caracterização físico-química do solo

A metodologia adotada referente à caracterização físico-química do solo está referenciada a seguir:

- 1-) Determinação da distribuição granulométrica das partículas em um determinado solo (textura do solo), análise granulométrica (Klute, 1986);
- 2-) Determinação do pH do solo (Embrapa, 1997);
- 3-) Determinação da porcentagem do carbono orgânico;
- 4-) Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (Hesse, 1971).

4.2.1 Análise Granulométrica

4.2.1.1 Equipamentos e materiais utilizados

- Agitador "Shaker" Ética – modelo 430;
- Densímetro de Boyoucos Chase – USA – modelo CL 277 A;
- Cronômetro;
- Termômetro;
- Êmbolo.

4.2.1.2 Reagentes e Soluções

- hidróxido de sódio (NaOH);
- hexametáfosfato de sódio (HMP).

Preparação do *dispersante*: pesar 4 g de NaOH e 10 g de hexametáfosfato de sódio; transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

4.2.1.3 Procedimento

- 1) Calcular o fator "F*" da amostra (teor de umidade);

- 2) Pesar 50g de amostra de solo quarteado e colocar em um erlenmeyer de 500 mL;
- 3) Adicionar 250 mL do dispersante químico;
- 4) Fixar o erlenmeyer, adaptado a um béquer de (500 mL) no agitador e deixar agitando por 17 horas, com rotação de 170 rpm no agitador “Shaker”;
- 5) Preparar uma solução do branco: adicionar 250 mL do dispersante químico em uma proveta de 1000 mL e completar o volume com água destilada. Medir a temperatura e a densidade da solução da amostra branco (leitura do branco). A calibração deste densímetro é feita com água destilada e o valor obtido foi 2g L^{-1} .
- 6) Transferir a solução (solo + dispersante) para a proveta de 1000 mL e completar o volume com água destilada até 1000 mL;
- 7) Agitar a suspensão na proveta durante 1 minuto utilizando um êmbolo, através de movimentos verticais lentos, de forma que a suspensão se torne homogênea;
- 8) Após a agitação, colocar o densímetro na solução e iniciar a contagem do tempo com um cronômetro. Efetuar a leitura no densímetro quando o cronômetro estiver marcando 35s, sendo esta leitura feita entre 35 – 40s. Anotar a 1ª leitura;
- 9) Obs: Após a agitação com o êmbolo pode ocorrer formação de espuma. A espuma pode ser eliminada esborrifando um pouco de álcool sobre ela, facilitando a leitura. Após 2 horas contadas a partir da 1ª leitura colocar o densímetro novamente na suspensão. Anotar a 2ª leitura.

*CÁLCULO DO FATOR “F”

O fator (F) corrige os resultados de granulometria devido à umidade presente na amostra de solo.

A -) PROCEDIMENTO

- 1) Pesar 20g de amostra de solo em cápsula de porcelana de peso conhecido;

- 2) Transferir a amostra para estufa a 105° C e deixar secar por 24 horas;
- 3) Colocar em dessecador, esfriar e pesar a cápsula com a amostra.

O fator "F" é obtido pela expressão (10):

$$F = 1 - \frac{(20g - \text{peso da amostra seca a } 105^\circ \text{ C})}{20g} \quad \text{eq. (10)}$$

As frações granulométricas das partículas sólidas do solo foram calculadas a partir das seguintes equações (11), (12) e (13):

$$\% \text{ argila} = \frac{(2^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})}{50 \times F^*} \quad \text{eq. (11)}$$

$$\% \text{ silte} = \frac{(1^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco}) - (2^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})}{50 \times F^*} \quad \text{eq. (12)}$$

$$\% \text{ areia total} = \frac{50 \times F - (1^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})}{50 \times F^*} \quad \text{eq. (13)}$$

4.2.2 Determinação do pH do solo

4.2.2.1 Equipamentos e materiais utilizados

- Agitador magnético;
- pHmetro de bancada Orion;
- eletrodo de vidro combinado – modelo DME - CV 1 – Digimed;
- solução tampão pH 4,0 e 7,0 Digimed.

4.2.2.2 Reagentes e Soluções

- cloreto de potássio (KCl);

- *Solução* de KCl 1 mol L⁻¹: dissolver 74,56g de KCl em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água.

4.2.2.3 Procedimento

- 1) Transferir 10g de solo quarteado para um béquer de 50 mL;
- 2) Adicionar 25mL de solução de KCl 1mol L⁻¹;
- 3) Agitar durante quinze minutos e deixar a suspensão em repouso trinta minutos para permitir a decantação do solo antes de proceder a leitura;
- 4) A leitura é efetuada com o eletrodo na solução sobrenadante. O pH deve ser lido sem agitação, depois de atingido o equilíbrio.

4.2.3 Determinação da Porcentagem de Carbono Orgânico

4.2.3.1 Reagentes e soluções

- ácido sulfúrico (H₂SO₄);
 - ácido ortofosfórico (H₃PO₄);
 - dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇);
 - sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O);
 - Difenilamina.
- Solução de dicromato de potássio 0,167 mol L⁻¹: dissolver 49,04g do sal (K₂Cr₂O₇) seco a 105° C por 24 horas em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água;
- Solução de Fe (NH₄)₂(SO₄)₂. 6H₂O 0,5 mol L⁻¹: dissolver 196,07g do sal Fe.(NH₄)₂(SO₄)₂. 6H₂O em água destilada. Adicionar 20 mL de H₂SO₄ concentrado, transferir a solução para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Padronizar essa solução com dicromato de potássio (padrão primário);
- Solução de difenilamina 1%: dissolver 1g do indicador em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.

4.2.3.3 Procedimento

- 1) Transferir 1g de solo quarteado para erlenmeyer de 500 mL;
- 2) Adicionar 10 mL da solução de dicromato de potássio $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado;
- 3) Agitar por 1(um) minuto com uma leve rotação manual do frasco, evitando que o solo adira às suas paredes;
- 4) Deixar a suspensão em repouso por 30 (trinta) minutos;
- 5) Adicionar 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico concentrado e 8 gotas de difenilamina 1%;
- 6) Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, até a viragem de azul para verde;
- 7) Proceder da mesma maneira com 10 mL de solução de dicromato, para padronizar a solução de sulfato ferroso amoniacal. A concentração exata da solução de sulfato ferroso amoniacal é determinada pela equação (14).

$$M_{\text{Fe}} = \frac{6(M_{\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7})}{V_{\text{Fe}}} \quad \text{eq.(14)}$$

Onde:

$M_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$ = conc. Molar do dicromato;

$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$ = volume de dicromato;

M_{Fe} = conc. Molar de ferro.

V_{Fe} = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação.

Cálculo:

$$\%C = \frac{[6(M_{\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7}) - 1(M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}})]}{p} \cdot 0,004 \cdot 100 \quad \text{eq.(15)}$$

onde:

V_{Fe} = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da Amostra;

p = peso da amostra.

A porcentagem de carbono orgânico é transformada em porcentagem de material orgânico pela expressão (16).

$$\% \text{ M.O.} = \% \text{ C.} \cdot 1,725 \quad \text{eq.(16)}$$

4.2.4 Determinação da capacidade de troca catiônica

4.2.4.1 Equipamentos e Materiais Utilizados

- agitador (10 rpm);
- centrífuga Fanem – modelo 204 NR.

4.2.4.2 Reagentes e soluções

- cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$);
- sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$);
- trietanolamina;
- etileno diamino tetracético, sal dissódico (EDTA);
- negro de eriocromo T;
- Solução de trietanolamina (TEA) $0,338 \text{ mL L}^{-1}$: diluir 22,5 mL de trietanolamina concentrada em 500 mL de água destilada e ajusta o pH em 8,1 com uma solução de HCl 2 mol L^{-1} ;
- Solução de BaCl_2 1 mol L^{-1} : dissolver 122g do sal em água destilada, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água;
- Solução tampão de BaCl_2 e TEA: misturar volumes iguais das soluções de trietanolamina e BaCl_2 1 mol L^{-1} ;
- Solução de MgSO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 3,1g do sal em água destilada, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água;
- Solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 3,72g do sal em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água;
- Solução de negro de eriocromo T: pesar 0,1g do indicador, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.

4.2.4.3 Procedimento

- 1) Pesar 1g de solo quarteado e transferir para um tubo de centrífuga de 50 mL;
- 2) Adicionar 40 mL da solução tampão de BaCl_2 e deixar sob agitação por 16 horas a 10 rpm;
- 3) Centrifugar por 15 min a uma rotação de 3000 rpm e descartar o líquido sobrenadante;
- 4) Adicionar 40 mL de água deionizada e agitar durante 10 minutos para lavagem da amostra;
- 5) Centrifugar e descartar a lavagem;
- 6) Adicionar 20 mL da solução de MgSO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ no tubo e agitar durante duas horas;
- 7) Centrifugar e transferir o líquido sobrenadante para um frasco (solução final);
- 8) Tomar 5mL da solução final, adicionar 6 gotas de uma solução de NH_4OH 2 mol L^{-1} e 2 gotas do indicador negro de eriocromo T;
- 9) Titular com a solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até o ponto de viragem (cor violeta para azul).

Cálculo da determinação da capacidade de troca catiônica:

$$\text{CTC} = [8(\text{M}_{\text{EDTA}} \cdot \text{V}_b) - (\text{M}_{\text{EDTA}} \cdot \text{V}_{\text{am}})] \cdot 100 \quad \text{eq.(17)}$$

$$\text{CTC} = (\text{cmol} \cdot 100\text{g}^{-1})$$

Onde:

M_{EDTA} = conc. Molar do EDTA;

V_b = volume de EDTA gasto na titulação do branco;

V_{am} = volume de EDTA gasto na titulação da amostra.

O volume de EDTA gasto deve ser multiplicado por 8, pois foram tomados 5 mL da solução final para a titulação num total de 40 mL de

solução tampão de (BaCl_2 + TEA) colocados nas amostras de solo para que ocorra a troca.

4.3 Isotermas de sorção

4.3.1 Equipamentos

- Balança analítica Deltech 320 XT TOP;
- agitador (10 rpm);
- centrífuga Fanem – modelo 204 NR.

4.3.2 Reagentes e soluções

- sal dos compostos antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno da Marca ChemService, com 98% de pureza;
- metanol, grau P. A.

Para os estudos de isotermas de sorção foram preparadas soluções estoques individuais a partir do sal de cada composto estudado conforme procedimento a seguir:

1) Antraceno

- Pesar 0,5 g do sal em balança analítica,
- Transferir para balão volumétrico de 200 mL contendo aproximadamente 50 mL de metanol. Dissolver o sal e avolumar até o menisco com metanol.
- Medir 150 mL de metanol em balão volumétrico, transferir esse volume para frasco de 500mL de vidro âmbar, adicionado a esta a solução de antraceno da etapa anterior.
- Armazenar em geladeira.

2) Fluoranteno e Pireno

- Pesar 0,5g do sal de cada compostos em balança analítica;
- Transferir o sal para balão volumétrico de 200 mL contendo aproximadamente 50 mL de metanol; dissolver o sal e avolumar até o menisco com metanol;

- Transferir o volume total para frasco de vidro âmbar de 500 mL.
- Armazenar em geladeira.

3) Benzo(a)pireno

- Pesar 5 mg do sal em balança analítica;
- Transferir o sal para balão volumétrico de 10 mL contendo aproximadamente 5 mL de metanol; dissolver o sal e avolumar até o menisco com metanol;
- Transferir o volume total para frasco de vidro âmbar de 50 mL.
- Armazenar em geladeira.

Para evitar erros na etapa de preparação das soluções e correção da porcentagem de pureza, as mesmas foram quantificadas por GC/MS (cromatógrafo à gás acoplado a espectrômetro de massas) antes do ensaio de isotermas de sorção, conforme descrito no item 3.3.3. Os resultados da confirmação das concentrações das soluções dos HPAs são apresentados na TAB. 4.

TABELA 4 - Resultados da confirmação das concentrações de HPAs.

Composto	Massa utilizada (g)	Volume final (mL)	Concentração Obtida (mg L ⁻¹)	Concentração confirmada por GC/MS (mg L ⁻¹)
Antraceno	0,5115	350	1.461	1.017
Benzo(a)pireno	5 mg	10	500	472
Fluoranteno	0,5323	200	2.661	2.578
Pireno	0,5003	200	2.502	2.402

GC/MS: Cromatógrafo à Gás acoplado a espectrômetro de massas

4.3.4 Preparação das isotermas de sorção

Os ensaios de isotermas de sorção foram realizados em triplicata para as duas amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1 m), conforme descrito a seguir:

- 1) Seis alíquotas de 1g de cada solo estudado foram pesadas em balança analítica e transferidos para um tubo de centrifuga de 50 mL. Tomou-se o cuidado de quarterar a amostra antes da pesagem, garantindo assim sua representatividade;
- 2) A cada uma das amostras foi adicionada uma alíquota de diferentes concentrações dos HPAs em estudo conforme TAB. 5.
- 3) Aos tubos contendo solo e a mistura de HPAs adicionou-se solução 1:1 de água/metanol completando a um volume final de 20 mL;

TABELA 5 - Concentrações de HPAs utilizadas em cada ensaio das isotermas de sorção.

Composto	Ensaio 1 (mg L ⁻¹)	Ensaio 2 (mg L ⁻¹)	Ensaio 3 (mg L ⁻¹)	Ensaio 4 (mg L ⁻¹)	Ensaio 5 (mg L ⁻¹)	Ensaio 6 (mg L ⁻¹)
Antraceno	1,27	2,54	5,09	12,71	25,43	50,85
Benzo(a)pireno	1,18	2,36	5,90	11,80	23,60	35,40
Fluoranteno	3,22	6,45	12,89	32,23	64,45	128,90
Pireno	3,00	4,01	8,02	30,03	60,05	120,10

- 4) Cada tubo, contendo a amostra de solo e os HPAs em solução de metanol/água (1:1), foi mantido sob agitação a 200 rpm durante 24 horas a 25°C;
- 5) O tubo foi centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos;
- 6) Uma alíquota de aproximadamente 10 mL do sobrenadante foi retirada, filtrada através sistema de filtração Millipore com membrana filtrante de 0,45 µm;
- 7) Na alíquota filtrada determinou-se a concentração dos quatro HPAs em estudo.
- 8)

Os experimentos de isotermas de sorção estudados neste trabalho foram realizados em meio de soluções de metanol/água (1:1). A justificativa na utilização do metanol deve-se a alguns fatores descritos abaixo:

- 1) Baixa solubilidade em água dos compostos estudados;
- 2) Metanol foi o solvente escolhido pela sua completa solubilidade em água;
- 3) Estudos do comportamento de compostos orgânicos hidrofóbicos realizados em soluções contendo solvente orgânico representam melhor a realidade já que solventes orgânicos são comumente encontrados em contaminações de compostos orgânicos em áreas industriais (Nkedi-Kizza et. al., 1985);
- 4) A maioria dos estudos de comportamento de compostos orgânicos hidrofóbicos são baseados em sorção em meio aquoso. Não existe, portanto, muita referencia na literatura que mostre o comportamento de HPAs em meio de solvente orgânico (Nkedi-Kizza et. al., 1985).

Na TAB.6 são apresentadas as concentrações adicionadas a cada um dos ensaios nas duas amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m), assim como as devidas diluições das soluções de cada composto.

4.4 Análises químicas

Utilizou-se para a quantificação dos HPAs a metodologia adaptada de análise da Agência de Proteção Ambiental Americana (Método EPA 8270C) para compostos Semi-Voláteis, por cromatografia a gás acoplada a detector de massas (GC/MS) conforme descrito no item 3.3.3.

Juntamente com as amostras foi realizado um ensaio branco dos solos estudados, sendo que as concentrações dos HPAs determinadas foram menores que o limite de quantificação do método para todos os compostos ($<5 \text{ ug L}^{-1}$).

4.4.1 Materiais utilizados

4.4.1.1 Equipamentos e vidraria

- Geladeira/freezer;
- Balança analítica Deltech 320 XT TOP;
- sistema cromatográfico a gás GC 6890 Plus acoplado ao detector de massas 5973 NT(HP);

- amostrador automático (autosampler);

TABELA 6 - Concentrações de HPAs adicionadas às amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

Antraceno

0.5115g - 350 mL: 1.461 mg L⁻¹

concentração confirmada por GC/MS: 1.017 mg L⁻¹

Vol. sol. Estoque de antraceno (mL)	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Volume final (mL)	Concentração final (mg L ⁻¹)
0,025	1.017	20	1,27
0,05	1.017	20	2,54
0,1	1.017	20	5,09
0,25	1.017	20	12,71
0,5	1.017	20	25,43
1	1.017	20	50,85

Benzo(a)pireno

5 mg - 10mL de metanol : 500 mg L⁻¹

concentração confirmada por GC/MS: 472 mg L⁻¹

Vol. sol. estoque de benzo(a)pireno (mL)	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Volume final (mL)	Concentração final (mg L ⁻¹)
0,05	472	20	1,18
0,1	472	20	2,36
0,25	472	20	5,90
0,5	472	20	11,80
1	472	20	23,60
1,5	472	20	35,40

Fluoranteno

0.5323 g - 200 mL: 2.661 mg L⁻¹

concentração confirmada por GC/MS: 2.578 mg L⁻¹

Vol. Sol. estoque de fluoranteno (mL)	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Volume final (mL)	Concentração final (mg L ⁻¹)
0,025	2.578	20	3,22
0,05	2.578	20	6,45
0,1	2.578	20	12,89
0,25	2.578	20	32,23
0,5	2.578	20	64,45
1	2.578	20	128,90

Pireno

0.5003 g - 200 mL : 2.502 mg L⁻¹

Concentração confirmada por GC/MS: 2.402 mg L⁻¹

Vol. sol. estoque de pireno (mL)	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Volume final (mL)	Concentração final (mg L ⁻¹)
0,025	2.402	20	3,00
0,05	2.402	20	4,01
0,1	2.402	20	8,02
0,25	2.402	20	30,03
0,5	2.402	20	60,05
1	2.402	20	120,10

4.4.1.1 Equipamentos e vidraria (cont.)

- vials de 2mL âmbar;
- seringa com capacidade de 1 e 5 mL;
- balão volumétrico com capacidade de 50 e 100 mL;
- microseringas de 1, 50, 100 e 500 μL ;
- micropipeta de 1mL.

4.4.1.2 Reagentes, soluções e materiais diversos

- metanol grau P.A. ou grau pesticida;
- cloreto de metileno grau pesticida, espectroscopia ou HPLC;
- padrões certificados dos analíticos no estado sólido, substâncias puras ou em solução de 1000, 2000 e 5000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ou misturas;
- solução padrão estoque (50 ou 100 mg L^{-1}) preparada a partir de padrões certificados;
- padrão de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$) preparado a partir da solução padrão estoque;
- cilindro de gás Hélio 99,999% de pureza.
- lacre de alumínio com septo para vials de 2,0mL de capacidade;
- septo faceado de teflon de 20 mm para vials de 2,0 mL de capacidade;
- lacrador/deslacrador;

4.4.2 Condições específicas

4.4.2.1 Preparação de reagentes e padrões

A solução padrão utilizada na calibração instrumental pode ser preparada a partir dos componentes puros ou a partir de soluções certificadas, neste caso foram preparadas a partir de soluções certificadas conforme descrito a seguir: a partir da solução certificada (5000, 2000 ou 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) transferir 1,2 ou 5 mL, respectivamente de cada solução padrão contida nas ampolas, fazendo

uso de seringa de capacidade adequada, para um balão volumétrico de 100 mL (50 ug mL^{-1}) ou 50 mL (100 ug mL^{-1}), em função da concentração do padrão que se deseja preparar. Esta transferência deve ser feita no meio do balão, para não permitir que escoe líquido pelas paredes. As ampolas devem ser utilizadas em temperatura ambiente. Após a transferência de todos os padrões, avolumar o balão com metanol. Acondicionar entre 15°C a 22°C , protegida da luz. Esta solução tem validade de seis meses.

4.4.2.2 Padrões de calibração

Preparar 6 padrões de calibração na faixa de 1 a 50 ug L^{-1} do analito na amostra.

4.4.3 Preparação das amostras

O método descrito no item 3.3.3.3, com base no EPA 3500 foi adaptado para as amostras em estudo. A etapa de extração das amostras foi eliminada e todas as amostras foram injetadas diretamente no cromatógrafo. Essa adaptação foi realizada pelos seguintes motivos: 1) devido às amostras estarem em meio metanol (solvente normalmente utilizado nas injeções diretas); 2) durante a etapa de extração poderia ocorrer perda por volatilização dos compostos, acarretando maior erro aos dados analíticos; e 3) devido ao pequeno volume de amostra (10 mL) que não permitiria a utilização da metodologia padrão que referencia 1 L de amostra para extração.

4.4.4 Condições cromatográficas

São apresentadas na TAB.7 as condições cromatográficas utilizadas nas análises dos HPAs.

4.4.5 Cálculos

Os cálculos são executados pelo equipamento que relaciona a área obtida por cada composto com a equação da reta na calibração do mesmo a várias concentrações (calibração externa). A equação da reta é calculada por

regressão linear passado pelo ponto (0,0) onde a concentração de composto é obtida pela relação resposta/fator da curva.

TABELA 7 - Condições Cromatográficas utilizadas nas análises dos HPAs.

HP 6890 Plus (CR-006) acoplado ao HP5973NT

Temperatura do forno	30°C/ 1min / 6°C min ⁻¹ / 170°C 10°Cmin ⁻¹ / 300°C – 4 min.
Gás de arraste Hélio 5.0	1,0 mL/min (fluxo constante)
Temperatura da linha de transferência	300°C
Temperatura do injetor	250°C
Coluna	5% fenil-metil-silicone, 30 m, 0,25mm, 0,25um
Modo de injeção	Splitless
Fluxo	6,5 psi (pressão ajustada automaticamente em função da coluna utilizada)
Fluxo da purga para o split	60 mL min ⁻¹
Tempo de Purga	1 min.
Fluxo total	64 mL min ⁻¹

A FIG.7 apresenta um exemplo de cromatograma das análises dos HPAs estudados nesse trabalho.

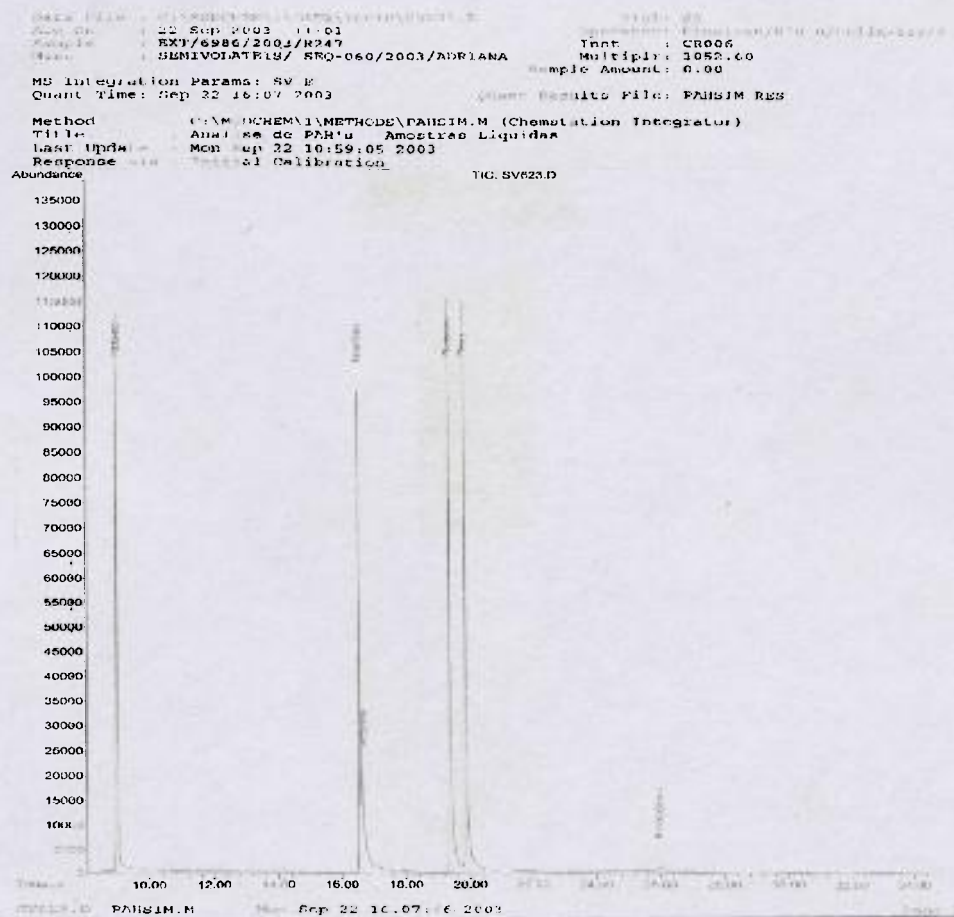
4.4.6 Calibração analítica

A calibração analítica foi realizada com a utilização de uma mistura de padrões dos compostos de interesse conforme descrito no item 4.4.2.2. As curvas de calibração obtidas de cada composto são apresentadas na FIG.8.

4.4.7 Critérios de controle de qualidade

Com base nos critérios estabelecidos na ABNT NBR- ISO/IEC 17025 (2001), a sistemática de garantia e controle de qualidade utilizada pelo laboratório da Cetrel inclui análises dos seguintes itens: - prova em branco a cada batelada analítica; - 5% de adição de padrão(*spike*) a cada batelada analítica; - 5% de amostras duplicatas a cada batelada analítica e; - análise de amostra referência.

FIGURA 7 - Cromatograma de análise dos HPAs



DATA FILE: C:\MSDCHEM\1\DATA\VESTE\SV623.D
 Acq On: 22 Sep 2003 11:01
 Sample: EXT/6986/2004/R247
 Misc: SEMIVOLATILIS/ SEQ-060/2003/ADRIANA
 Operator: Dinairan/670 0/Celia-669/0
 Inst: CR006
 Multipl: 1052.60
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: SV.F
 Quant Time: Sep 22 16:07:40 2003
 Quant Results File: PAHSIM.RES

Quant Method: C:\MSDCHEM\1\METHODS\PAHSIM.M (Chemstation Integrator)
 Title: Analise de PAH's - Amostras Liquidas
 Last Update: Mon Sep 22 10:59:05 2003
 Response via: Initial Calibration
 DataAcq Meth: PAHSIM

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev (Min)	Qvalue
Target Compounds							
1) Naitaleno	9.00	128	3215676	8071.22	ug/L		100 ok
2) Mctil-Naftaleno	0.00	142	0	N.D.			
3) Sgt-1,1'-Biteni	0.00	172	0	N.D.			
4) Acenafileno	0.00	152	0	N.D.			
5) Accnaiteno	0.00	153	0	N.D.			
6) Fluoreno	0.00	166	0	N.D.			
7) Fenantreno	16.54	178	2593440	4378.26	ug/L		100 ok
8) Antraceno	16.64	178	1212468	1660.39	ug/L		100 ok
9) Fluoranteno	19.36	202	3706020	3617.82	ug/L		100 ok
10) Pireno	19.87	202	3447375	3250.40	ug/L		100 ok
11) Sgt p-Terfenil	0.00	244	0	N.D.			
12) Criseno	0.00	228	0	N.D.			
13) Benzo(a)antrance	0.00	228	0	N.D.			
14) Benzo(b)fluoran	0.00	252	0	N.D.			
15) Benzo(k)fluoran	0.00	252	0	N.D.			
16) Benzo(a)pireno	25.95	252	70060	255.27	ug/L		100 ok
17) Indeno(1,2,3-cd)	0.00	276	0	N.D.			
18) Dibenzo(a,h)ant	0.00	278	0	N.D.			
19) Benzo(g,h,i)peri	0.00	276	0	N.D.			

Para os experimentos deste trabalho, foram realizadas, análises de amostra branco de laboratório e amostra referência do laboratório (TAB. 8).

TABELA 8 - Resultados de amostra branco do laboratório e amostra referência

COMPOSTOS	Limite de Quantificação LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Branco		Amostra referência - 22/09/03	
		Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Conc. Teórica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Conc. Experimental ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação * (%)
Antraceno	5,0	<LQ	25	21	84
Benzo(a)pireno	5,0	<LQ	25	24	96
Fluoranteno	5,0	<LQ	25	23	92
Pireno	5,0	< LQ	25	24	96

LEGENDA

Conc: Concentração

LQ: Limite de Quantificação

* Critério de aceitação da porcentagem de recuperação da amostra referência: 80 a 120%.

4.4.8 Limites de Quantificação

O laboratório utiliza-se de um rigoroso procedimento de validação de metodologia analítica, que define a sistemática de análise da concentração de um ou mais compostos nos diversos tipos de matrizes. Como parte desse procedimento de validação, o laboratório desenvolveu estudos de limites de detecção, de modo a garantir e documentar o pleno atendimento aos limites de quantificação necessários para este estudo. Na TAB.9 é apresentado o estudo de limite de detecção do método para os HPAs em estudo. Este estudo está baseado nos critérios estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental Americana(EPA) e também nos critérios estatísticos estabelecidos pelo INMETRO, com base na norma ISO 17025.

FIGURA 8 - Curvas de calibração dos HPAs

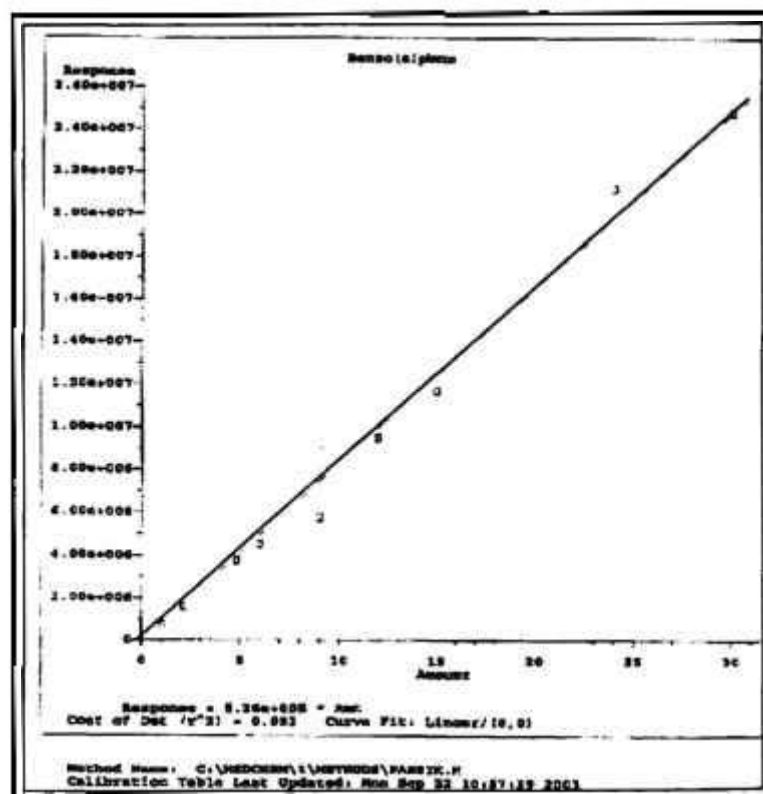
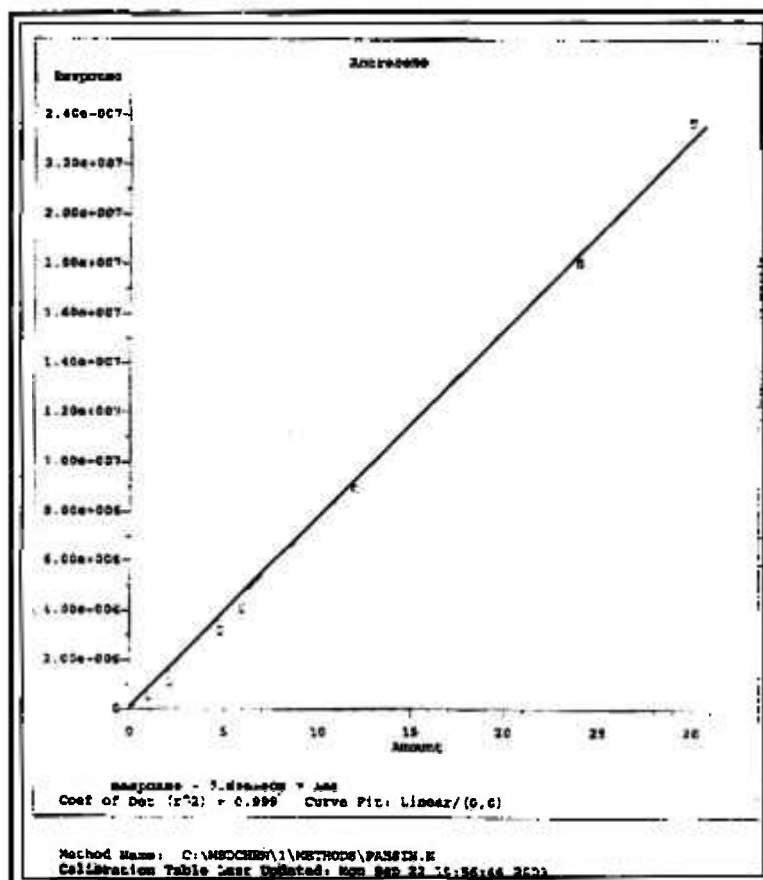
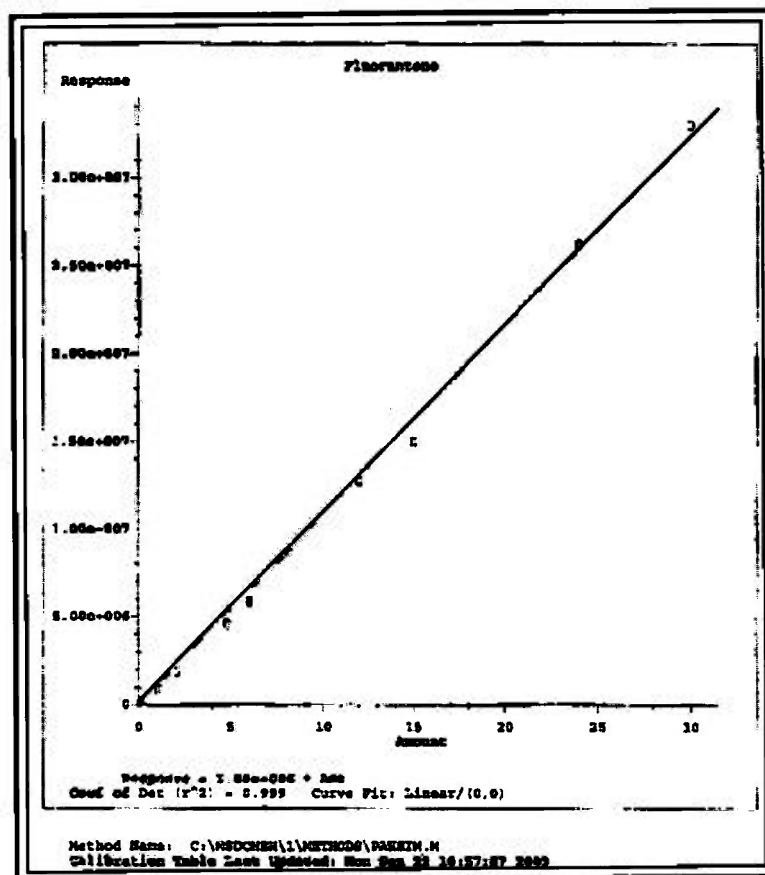
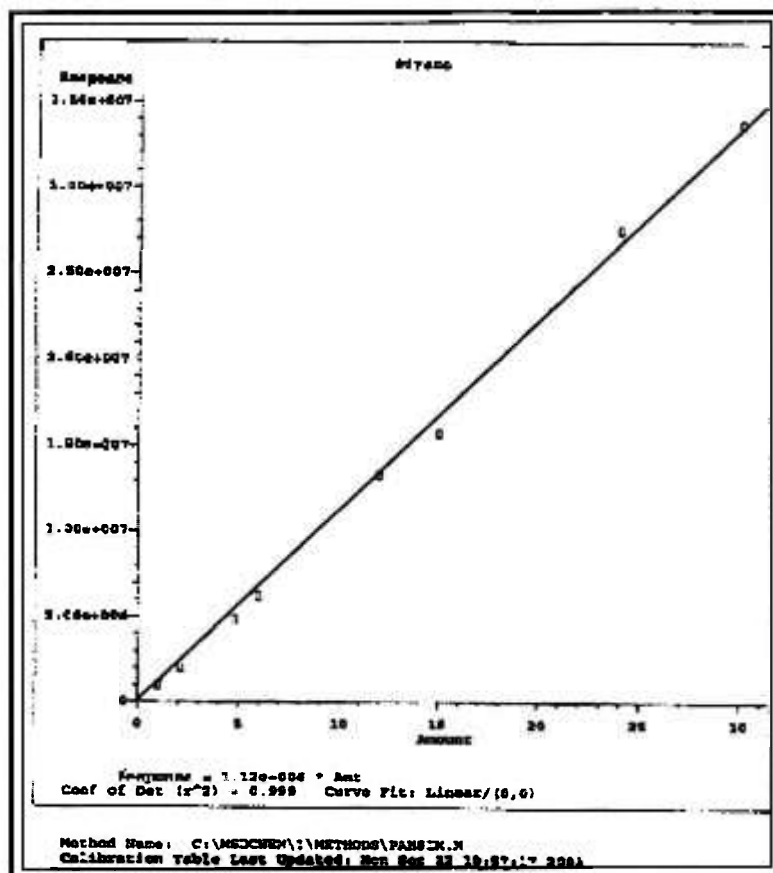


FIGURA 8 - Continuação - Curvas de calibração dos HPAs





As fórmulas utilizadas nos cálculos do estudo de limite de detecção da TAB 9 estão apresentadas abaixo:

$n = 7$, número de resultados considerados (número de réplicas);

Média = Média aritmética dos 7 (n) resultados encontrados;

$$\text{Desvio Padrão: } S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}};$$

LDM = t_s

$t = 2,44$ (coeficiente de t de Student para $n-1 = 6$)

S = desvio padrão

LQ = LDM x 5 - 10 vezes

TABELA 9 - Estudo de limite de detecção dos HPAs

Composto	tempo de retenção	Característico		valor nominal	íon							Desvio Padrão	LDM	LQ	
		(u.m.a) Prim.	Sec.		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5	Rep. 6	Rep. 7				Média
Antraceno	16,67	178	179/176	10	8,39	8,50	8,50	8,29	8,62	8,39	8,55	8,46	0,112	0,35	5,00
Fluoranteno	19,41	202	101	10	10,66	10,37	10,69	10,68	10,78	11,25	9,93	10,62	0,401	1,26	5,00
Benzo(a)pireno	25,92	252		10	6,59	6,62	6,75	6,84	6,74	6,34	5,93	6,54	0,316	0,99	5,00
Pireno	19,91	202	101	10	6,70	6,69	6,69	6,90	6,55	6,25	5,89	6,52	0,343	1,08	5,00

Legenda:

Rep.: Replicata

LDM - Limite de Detecção do método

LQ - Limite de Quantificação

u.m.a – unidade de massa atômica

Prim. – íon característico primário

Sec. – íon característico secundário

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do solo

Solos de diferentes localidades geográficas variam muito de composição, portanto para estudar o comportamento de HPAs em solo, primeiramente é necessário conhecer as propriedades do solo amostrado.

Sabe-se da literatura que as propriedades do solo como porcentagem de carbono orgânico e argila são as mais relevantes para compreender as interações de HPAs ao solo.

As amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m) foram caracterizadas físico e quimicamente e os respectivos resultados das duas amostras são apresentados na TAB.10.

Os resultados da TAB.10 mostram que as características físicas e químicas dos dois solos são semelhantes. A principal diferença observada entre as duas amostras encontra-se na variação do teor de argila com um aumento de 10 % na amostra horizonte B (1,0-1,1 m).

TABELA 10 - Resultados de caracterização físico-química das amostras de solo

Parâmetro	Horizonte A (0-10 cm)	Horizonte B (1.0-1.1 m)
Granulometria		
Areia	60 %	48%
Silte	20 %	22 %
Argila	20 %	30 %
pH	4.2	4.0
CTC	6.4 cmol kg ⁻¹	6.4 cmol kg ⁻¹
Matéria orgânica	1,72 %	1,80 %
% Carbono orgânico	0,997% (foc:0,00997)	1,043% (foc: 0,01043)

CTC: Capacidade de Troca Catiônica

foc: fração de carbono orgânico

5.2 Resultados analíticos dos HPAs

As amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m) foram submetidas ao ensaio de sorção conforme procedimento descrito no item 7.3. As TAB.11 e TAB.12 apresentam as concentrações dos HPAs adicionados (C_0) ao ensaio de sorção e a média da concentração de equilíbrio (C_e) no filtrado dos experimentos de sorção dos HPAs nos solos. A quantidade de HPAs sorvida (q_e) ao solo foi determinada por diferença entre a concentração inicial (C_0) e a concentração de equilíbrio (C_e) das isotermas de sorção. Os ensaios dos processos de sorção foram realizados em meio água /metanol (1:1). Cada um dos ensaios de sorção foram executados em triplicata.

5.3 Avaliação das isotermas de sorção

Neste capítulo serão discutidos os resultados dos ensaios das isotermas de sorção dos HPAs em solo.

Conforme descrito em capítulos anteriores, principalmente no capítulo 3.3.2, ainda existe uma grande incerteza quanto à natureza do mecanismo de retenção dos compostos orgânicos não polares ao solo. Sabe-se que o solo é composto de uma fração de material mineral e outra de material orgânico. Em condições de baixa umidade o material inorgânico age como adsorvedor de contaminantes orgânicos. No entanto a fração orgânica do solo age como absorvedor ou como um meio de partição para o contaminante orgânico.

A maioria dos estudos também confirma que os compostos orgânicos tendem a interagir principalmente com a fração orgânica do solo e que as demais frações do solo, como os argilominerais e características como pH, contribuem pouco para a retenção dos contaminantes orgânicos ao solo. Apesar desta contribuição insignificante do material mineral e do pH na retenção dos contaminantes orgânicos ao solo, duas situações não podem ser esquecidas:

TABELA 11 - Resultados dos ensaios de sorção de HPAs em amostra de solo do horizonte A (0-10 cm)

Antraceno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
1,27	1,29	-0,02	-0,0004	0,111	
2,54	1,90	0,64	0,0128	0,279	-1,893
5,09	4,90	0,19	0,0038	0,690	-2,420
12,71	10,54	2,17	0,0434	1,023	-1,362
25,43	12,53	12,90	0,2580	1,098	-0,588
50,85	19,09	31,76	0,6352	1,281	-0,197
Benzo(a)pireno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
1,18	0,17	1,01	0,0202	-0,769	-1,695
2,36	0,27	2,09	0,0418	-0,569	-1,379
5,90	0,69	5,21	0,1042	-0,161	-0,982
11,80	0,73	11,07	0,2214	-0,137	-0,655
23,60	1,22	22,38	0,4476	0,086	-0,349
35,40	2,59	32,81	0,6562	0,408	-0,183
Fluoranteno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
3,22	3,05	0,17	0,0034	0,484	-2,468
6,45	5,26	1,19	0,0238	0,721	-1,623
12,89	12,00	0,89	0,0178	1,079	-1,750
32,23	24,68	7,55	0,1510	1,392	-0,821
64,45	30,03	34,42	0,6884	1,478	-0,162
128,90	50,63	78,27	1,5654	1,704	0,195
Pireno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
3,00	2,74	0,26	0,0052	0,438	-2,284
4,01	3,70	0,31	0,0062	0,568	-2,208
8,02	7,30	0,72	0,0144	0,863	-1,842
30,03	22,40	7,63	0,1526	1,350	-0,123
60,05	27,36	32,69	0,6538	1,437	-0,185
120,10	37,96	82,14	1,6428	1,579	0,216

LEGENDA:

- Co: concentração de HPAs adicionada ao solo (mg L⁻¹)
 Ce: média da concentração de HPAs no tempo de estudo (mg L⁻¹)
 Cad: concentração de HPAs sorvida em solução (mg L⁻¹)
 qe: concentração de HPAs sorvida ao solo (mg g⁻¹)
 Log Ce: logaritmo de Ce (mg L⁻¹)
 Log qe: logaritmo de qe (mg g⁻¹)

TABELA 12 - Resultados dos ensaios de sorção de HPAs em amostra de solo do horizonte B (1,0 -1,1 m)

Antraceno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
1,27	1,19	0,08	0,0016	0,076	-2,796
2,54	1,93	0,61	0,0122	0,286	-1,914
5,09	4,40	0,69	0,0138	0,643	-1,860
12,71	6,49	6,22	0,1244	0,812	-0,905
25,43	8,15	17,28	0,3456	0,911	-0,461
50,85	12,87	37,98	0,7596	1,110	-0,119
Benzo(a)pireno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
1,18	0,18	1,00	0,0200	-0,745	-1,699
2,36	0,18	2,18	0,0436	-0,745	-1,361
5,90	0,25	5,65	0,1130	-0,602	-0,947
11,80	0,46	11,34	0,2268	-0,337	-0,644
23,60	0,68	22,92	0,4584	-0,167	-0,339
35,40	1,23	34,17	0,6834	0,090	-0,165
Fluoranteno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
3,22	3,00	0,22	0,0044	0,477	-2,357
6,45	4,37	2,08	0,0416	0,640	-1,381
12,89	9,52	3,37	0,0674	0,979	-1,171
32,23	21,82	10,41	0,2082	1,339	-0,682
64,45	24,90	39,55	0,7910	1,396	-0,102
128,90	26,78	102,12	2,0424	1,428	0,310
Pireno					
Co (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cad (mg L ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	Log Ce(mg L ⁻¹)	Log qe(mg g ⁻¹)
3,00	2,66	0,34	0,0068	0,425	-2,167
4,01	2,44	1,57	0,0314	0,387	-1,503
8,02	5,43	2,59	0,0518	0,735	-1,286
30,03	23,13	6,90	0,1380	1,364	-0,860
60,05	24,78	35,27	0,7054	1,394	-0,152
120,10	25,83	94,27	1,8854	1,412	0,275

LEGENDA:Co: concentração de HPAs adicionada ao solo (mg L⁻¹)Ce: média da concentração de HPAs no tempo de estudo(mg L⁻¹)Cad: concentração de HPAs sorvida em solução (mg L⁻¹)qe: concentração de HPAs sorvida ao solo (mg g⁻¹)Log Ce: logaritmo de Ce (mg L⁻¹)Log qe: logaritmo de qe (mg g⁻¹)

1) Quando o teor de carbono orgânico do solo for inferior a 0,1% ($f_{oc} < 0,001$) (EPA, 1996; Bockting et al. 1993).

Neste caso a fração mineral do solo apresenta uma contribuição significativa na retenção dos compostos orgânicos ao solo e o valor do coeficiente de distribuição deve ser expresso pela equação 18.

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} + K_{io} \cdot f_{io} \quad \text{onde} \quad \text{eq. (18)}$$

K_d = coeficiente de distribuição

K_{oc} = coeficiente de partição no solo orgânico

f_{oc} = fração do material orgânico

K_{io} = coeficiente de partição no solo inorgânico

f_{io} = fração do material inorgânico

2) Quando o contaminante orgânico não polar for iônico. Neste caso a partição do composto orgânico ionizável é significativamente influenciada pelo pH do solo e requer uma estimativa do K_{oc} mais complexa, como mostra a equação 19

$$K_{oc} = K_{oc_n} \phi_n + K_{oc_i} (1 - \phi_n) \quad \text{onde} \quad \text{eq. (19)}$$

$$\phi_n = (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a})^{-1}$$

ϕ_n = fração da espécie neutra presente

K_{oc_n} = coeficiente de partição para a espécie neutra

K_{oc_i} = coeficiente de partição para a espécie ionizável

pK_a = log da constante de dissociação do ácido orgânico

No caso do presente trabalho, estudou-se compostos orgânicos não polares e não iônicos (HPAs: antraceno, fluoranteno, benzo(a)pireno e pireno) em solos com $f_{oc} > 0,001$. Portanto, não será necessário levar em conta nenhum dos dois casos citados anteriormente. No presente estudo está muito claro que a interação dos HPAs ao solo se deve predominantemente a matéria orgânica do solo e o coeficiente de distribuição pode ser calculado pela equação simples (20)

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad \text{eq. (20)}$$

Antes de iniciar a discussão dos resultados, cabe ainda uma colocação interessante quanto ao termo sorção.

Existem muitos artigos na literatura que discutem a retenção, interação e isothermas de adsorção de HPAs em solos. Muitos destes trabalhos utilizam o termo adsorção ou isoterma de adsorção, mas por outro lado também se verificou que muitos autores, principalmente em literaturas mais recentes, usam o termo sorção ou isoterma de sorção. Conforme discutido anteriormente as interações de HPAs tendem a ocorrer predominantemente por partição com a matéria orgânica do solo, portanto o mecanismo de interação ocorre principalmente por um processo de sorção.

Com base nas afirmações acima, considerou-se mais interessante adotar na discussão dos resultados deste trabalho o termo “sorção” e “isoterma de sorção” ao invés de “adsorção” e “isoterma de adsorção”, pois este termo representa melhor o mecanismo de interação dos HPAs no solo”.

Com dados das TAB.11 e TAB.12 foram construídas as curvas de sorção q_e (mg g^{-1}) x C_e (mg L^{-1}) apresentadas na FIG. 9.

Uma avaliação das curvas de sorção da FIG. 9 mostra que as curvas obtidas pelos ensaios de sorção não seguiram a tendência da maioria das curvas apresentadas na literatura. A maioria dos estudos de sorção para compostos não polares tem observado isothermas do tipo L ou C (definidos no capítulo 4) (Karickhoff et al., 1979; Means et al., 1980; McCarthy e Jimenez, 1985; Magee et al., 1991 e Rav-Acha e Rebhun, 1992). As isothermas obtidas neste estudo para antraceno, benzo(a)pireno e fluoranteno indicam uma tendência a isoterma de sorção do tipo S e no caso do pireno, isothermas do tipo côncava.

Um levantamento mais detalhado da literatura mostrou que vários pesquisadores também observaram isothermas de sorção do tipo-S para compostos orgânicos não polares (Keith e Telliard, 1979; Gunasekara e Xing,

2003; Mao et al., 2002). Mas até hoje, ainda não foi estabelecido um conceito claro para explicar o comportamento de interação de compostos orgânicos não polares com o solo. Vários autores sugerem alguns mecanismos de interação e comportamentos das curvas de sorção para compostos orgânicos não polares. Porém, a maioria dos estudos realiza os experimentos em meio aquoso e nem sempre utilizaram como adsorvedor um solo natural, mas sim argilominerais específicos ou ácido húmico puro, que na realidade não representam fielmente o solo natural. É, portanto muito difícil comparar os resultados deste trabalho, onde se estudou um solo natural e os experimentos de sorção foram realizados em meio água/metanol (1:1), com trabalhos da literatura.

A maioria dos pesquisadores concorda que o comportamento de retenção de compostos orgânicos no solo é fortemente dependente da matéria orgânica do solo. Bobe et al. (1997) observaram que sistemas de sorção de solos com baixos teores de matéria orgânica tendem a gerar isoterms tipo-S. De acordo com Stenvenson (1994), o ácido húmico é o constituinte da matéria orgânica que é mais insolúvel e tende a se fixar à superfície das partículas inorgânicas do solo (principalmente argilominerais devido a sua área específica), modificando os pontos de sorção para os poluentes orgânicos. Ele também afirma que isoterms tipo-S ocorrem normalmente quando o sistema adsorvedor (solo) tem elevada afinidade com o solvente. De acordo com Young e Weber (1995) matéria orgânica do solo é considerada heterogênea e consiste de componentes "hard" e "soft" (item 3.3.2) que exibem comportamentos de sorção diferentes para compostos orgânicos. Em geral uma sorção não linear é resultado do processo de sorção na fração "hard" da matéria orgânica do solo.

Numa tentativa de explicar o comportamento de HPAs no solo observados nos experimentos em presença de solventes orgânicos, Chiou e Shoup (1985) sugerem que a capacidade de sorção de solutos (contaminantes) a um solo, são lineares em meio aquoso e não lineares na presença de solvente orgânicos. Esta característica é interpretada assumindo-se que o solo apresenta um comportamento de sorção duplo em que a parte mineral funciona como um adsorvedor convencional e a matéria orgânica como um meio de partição. A isoterma linear em meio aquoso é atribuída à partição exclusiva do soluto na

matéria orgânica devido à supressão dos pontos de adsorção do material mineral pela água.

Spurloch e Biggar (1994) sugerem que isotermas construídas no limite de solubilidade dos compostos orgânicos tendem a ser não lineares. Eles também observaram que a sorção não linear indica que o processo de interação para certos compostos orgânicos é mais complexo do que a teoria hidrofóbica afirma.

Conforme discutido anteriormente vários autores concordam que as curvas de sorção de compostos orgânicos em solo podem gerar isotermas não lineares do tipo-S, demonstrando que as curvas de sorção obtidas neste trabalho são coerentes.

Uma análise mais detalhada das isotermas da FIG. 9 mostra que as isotermas tipo-S apresentam um patamar horizontal à baixa concentração de HPAs. Como descrito anteriormente no item 6, a parte mineral do solo tem grande afinidade pela água por causa da sua semelhança molecular polar, enquanto a matéria orgânica do solo prefere absorver o contaminante orgânico presente na água. Isto representa que os contaminantes orgânicos, não são significativamente adsorvidos ao mineral e que a partição na matéria orgânica do solo não é afetada pela água. No entanto, a água tende a formar pontes de hidrogênio entre si e também com grupos polares da superfície macromolecular do solo. A matéria húmica do solo está aderida predominante a parte argilosa do solo, devido a sua área específica.

A matéria húmica, conforme apresentado na Figura 1, apresenta vários grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos e aminas) formando pontos de características hidrofílicas e hidrofóbicas. A camada de hidratação não é uniforme e uma parte pode cobrir a superfície polar da superfície do solo (região hidrofílica da matéria orgânica e parte mineral do solo) enquanto a outra cobre regiões hidrofóbicas. Quando a superfície das substâncias é hidrofóbica, elas não podem estabelecer pontes de hidrogênio com as moléculas da água e, portanto estas moléculas de água estabelecem pontes de hidrogênio entre si. Esta ligação de hidrogênio água-água é chamada de ordenada. Quando duas superfícies

hidrofóbicas se aproximam uma interação indução/dispersão é favorecida entre as moléculas hidrofóbicas que deslocam as moléculas de água ordenadas desta superfície, favorecendo assim a interação hidrofóbica.

Por outro lado como os ensaios de sorção foram conduzidos em meio água/metanol (1:1), provavelmente um efeito de cosolvência foi favorecido. Rao et al. (1990) afirmaram que com o aumento do volume de solvente orgânico utilizado em uma mistura de solvente binária, há um aumento da solubilidade dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos e diminui a sorção desses compostos ao solo. Além disso, cosolventes também podem alterar a natureza hidrofóbica da fração orgânica do solo, aumentando o teor de carbono orgânico dissolvido na fase solução, alterando desta forma todo o comportamento de contaminantes hidrofóbicos no solo.

Portanto o patamar horizontal observado nas curvas de sorção a baixa concentração de HPAs (FIG.9) pode em parte ser resultado da camada de água ordenada que a baixa concentração de HPAs impede que a interação hidrofóbica entre o contaminante orgânico e a região hidrofóbica da matéria orgânica do solo se estabeleça. Ao mesmo tempo ocorre também o efeito de cosolvência onde o HPA tende primeiramente a se combinar ao metanol na fase aquosa, impedindo nesta fase inicial (baixa concentração de HPA), sua interação com a matéria orgânica do solo.

Este patamar horizontal é mais acentuado para as isotermas do antraceno, fluoranteno e pireno e à medida que a concentração dos HPAs aumenta a força de interação hidrofóbica entre os compostos e a região hidrofóbica da matéria orgânica do solo também aumenta até que: (1) as moléculas de água ordenadas da superfície hidrofóbica sejam deslocadas e, (2) o efeito de cosolvência diminua. A partir deste ponto uma sorção direta dos HPAs com a matéria orgânica do solo é favorecida, o que é representada por um aumento acentuado na curva de sorção até que esta atinja a saturação.

Já para o caso da isoterma do benzo(a)pireno, um composto muito mais hidrofóbico que os demais, quase não se observa a presença deste patamar

a baixas concentrações. Provavelmente como o benzo(a)pireno é mais hidrofóbico, sua interação com a matéria orgânica do solo apresenta uma interação hidrofóbica mais forte, contribuindo assim para a redução do efeito de cosolvência e da camada de água ordenada.

No caso do pireno as isotermas apresentaram-se do tipo côncava. Poucos foram os trabalhos encontrados na literatura cujos resultados observaram isotermas do tipo côncava. De acordo com Perry e Chilton (1980), este tipo de isoterma representa sistema de sorção desfavorável, mas segundo Hinz (2001), geralmente isotermas tipo-S apresentam uma forma côncava a baixas concentrações. Young e Weber (2002) encontraram também que a sorção de solutos não polares (fenantreno) em alguns solos exibe isoterma não linear com forma côncava a baixa concentração. Já Madrid e Diazbarrientos (1991) observaram que as isotermas de sorção de herbicidas na presença de fosfato são fortemente dependentes do pH e são côncavas, sugerindo uma competição com as moléculas do solvente.

5.3.1 Avaliação das isotermas de Freundlich

Com os valores das TAB.11 e TAB.12 traçou-se as isotermas de Freundlich ($\log q_e \times \log C_e$) apresentadas na FIG.10.

A aplicação da equação de Freundlich para descrever as isotermas de sorção de compostos orgânicos não polares ao solo é muito usada em estudos encontrados na literatura. Spurlock e Biggar (1994) observaram que uma sorção não linear para uréias pode ser descrita pela equação Freundlich. Eles também verificaram no estudo com feniluréias que há uma forte correlação entre o valor de K_f (capacidade de sorção) e a porcentagem de carbono orgânico do solo.

Em outro trabalho de Spurlock et al. (1995), observou-se que o equilíbrio de sorção não linear de compostos orgânicos a alta concentração pode ser descrito pela isoterma de Freundlich, mas que a sorção foi linear quando a concentração atingiu 50 % da sua solubilidade.

Também Burgos et al. (2002) afirmaram que isotermas de Freundlich e Langmuir descrevem a adsorção de quiloleína em argilominerais.

Goyne et al.(2004) observaram que a sorção de “2,4-Diclorofenóxiacético” em alumina, foi bem representada pela equação de Freundlich.

Marouf-Khelifa et al. (2004) obtiveram isotermas tipo-S para pentaclorofenol em argilominerais e eles verificaram que o modelo de Freundlich expressava bem a isoterma de sorção.

Palakioutas e Albanis (2002) também observaram isotermas tipo-S para o estudo de adsorção de alaclor, metolaclor e eptam em 5 solos e as isotermas obtidas foram bem representadas pela equação de Freundlich. O aumento da matéria orgânica do solo gerou um incremento nos valores de K_f obtidos.

Conforme apresentado no relatório holandês (Bockting et al., 1993), freqüentemente encontram-se na literatura dados experimentais de isotermas de sorção que são bem descritos pela equação de Freundlich. Processo com isotermas não lineares também são bem descritos pela equação de Freundlich e representam que sorção de espécies químicas orgânicas ao solo é dependente da concentração. Mesmo assim não há evidências conclusivas para a explicação de isotermas não lineares.

A equação de reta para o modelo de Freundlich é dada pela equação (21). Para o modelo de Freundlich, o coeficiente angular obtido corresponde a $1/n$ e o coeficiente linear corresponde a $\log K_f$.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \times \log C_e \quad \text{eq.(21)}$$

onde:

$$K_f = \text{capacidade de sorção (mg } ^{1-N} \text{L}^N \text{ g}^{-1}\text{)}$$

n = expoente de Freundlich (indica o tipo de processo de sorção)

$n \geq 1$ quando todos os sítios da superfície adsorvedora são considerados similares

Aos dados dos ensaios de sorção das TAB.11 e TAB.12 foram aplicados o modelo de Freundlich. A FIG.10 apresenta as isotermas de Freundlich para os HPAs estudados (antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno) para a amostra de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m). As equações de Freundlich apresentaram ainda uma boa correlação com valores de $R^2 > 0,80$, apesar da incerteza dos resultados experimentais, principalmente no caso de curvas de sorção côncavas.

A equação de Freundlich obtida para cada isoterma de sorção é apresentada na FIG.10. Utilizando a equação (21) calculou-se os valores de n e K_f para cada composto e os resultados estão apresentados na TAB.13.

A unidade de K_f varia bastante na literatura, pois ela depende de C_s e C_e (kg/kg; mg/kg; ug/kg; mole/kg) portanto, é preciso cuidado ao comparar valores da literatura, freqüentemente encontrados erroneamente na unidade $\text{mg}^3\text{Kg}^{-1}$ e Lkg^{-1} .

Dados da literatura (Bockting et.al., 1993 e Burgos, 2002) mostram que as unidades de K_f variam bastante pois eles dependem das unidades de q_e e C_e . As unidades encontradas são $\text{ug}^{1-N} \text{mL}^N \text{g}^{-1}$; mmolkg^{-1} ; $\text{mg}^{1-N} \text{L}^N \text{kg}^{-1}$.

Spurlock e Biggar (1994) estudaram feniluréia em solo e observaram sorção não linear com valores de K_f entre 6 – 41 $\text{ug}^{1-N} \text{mL}^N \text{g}^{-1}$. Em outro trabalho, Spurlock et al. (1995) obtiveram para fenuron (1,1-dimetil,3-fenil uréia) em solo o valor de 0,6 a 7,7 $\text{ug}^{1-N} \text{mL}^N \text{g}^{-1}$ com N de 0,78 a 1,8.

No trabalho de Burgos et al. (2002) o valor de K_f varia de 12,2 a 21,7 e n varia de 0,42 a 0,73.

Já Ferreira et al. (2002) estudaram imazaquim em oxissolos e encontraram valores de K_f de 1,9 a 8,2 $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{kg}^{-1}$ com n de 0,9 a 1,1.

Os valores de n (constante de Freundlich) indicam o tipo de processo de sorção. Sabe-se que o valor de n deve ser sempre maior que 1 para indicar que os sítios adsorvedores são similares. Uma análise da Tabela 13 mostra que todos os valores de n são menores que 1, sugerindo a presença de sítios com energias de ligação diferentes ou pontos de sorção cooperativos.

TABELA 13 - Valores de n e K_f calculados pelas equações de Freundlich para os HPAs nas amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m).

Composto orgânico	Horizonte A		Horizonte B	
	n	$K_f (\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1})$	n	$K_f (\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1})$
Antraceno	0,54	1,23	0,40	1,16
Benzo(a)pireno	0,74	241	0,60	683
Fluoranteno	0,49	0,35	0,46	0,67
Pireno	0,42	0,3	0,62	3,2

Outros trabalhos na literatura também obtiveram valores de $n < 1$. Graber et al. (1995) encontraram em isotermas de Freundlich não lineares n igual a 0,87 no estudo de sorção de atrazina em solo. O relatório holandês de Bockting et al. (1993), descreve que na literatura estudos que aplicam a equação de Freundlich, encontraram n variando de 0,7 a 1,2.

Apesar do presente trabalho ser considerado um estudo preliminar, os resultados obtidos dos valores de n das isotermas de Freundlich mostram-se concordantes com a literatura.

FIGURA 9A - Curva de sorção do Antraceno para amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

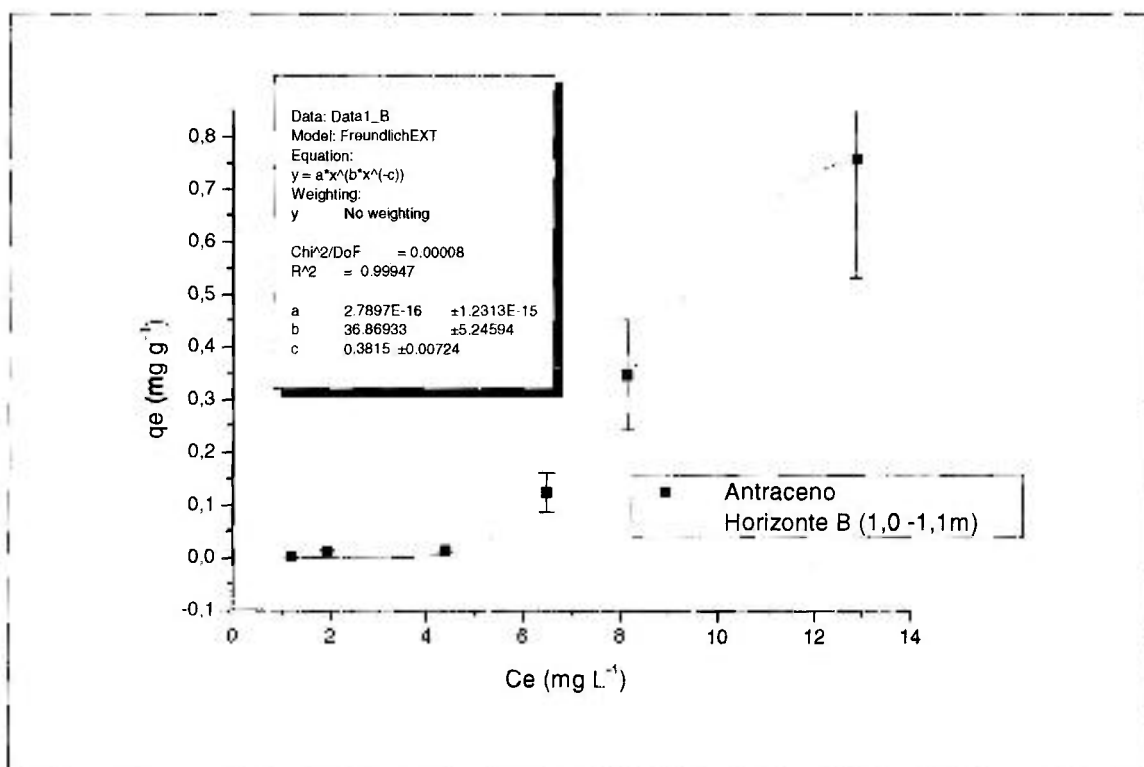
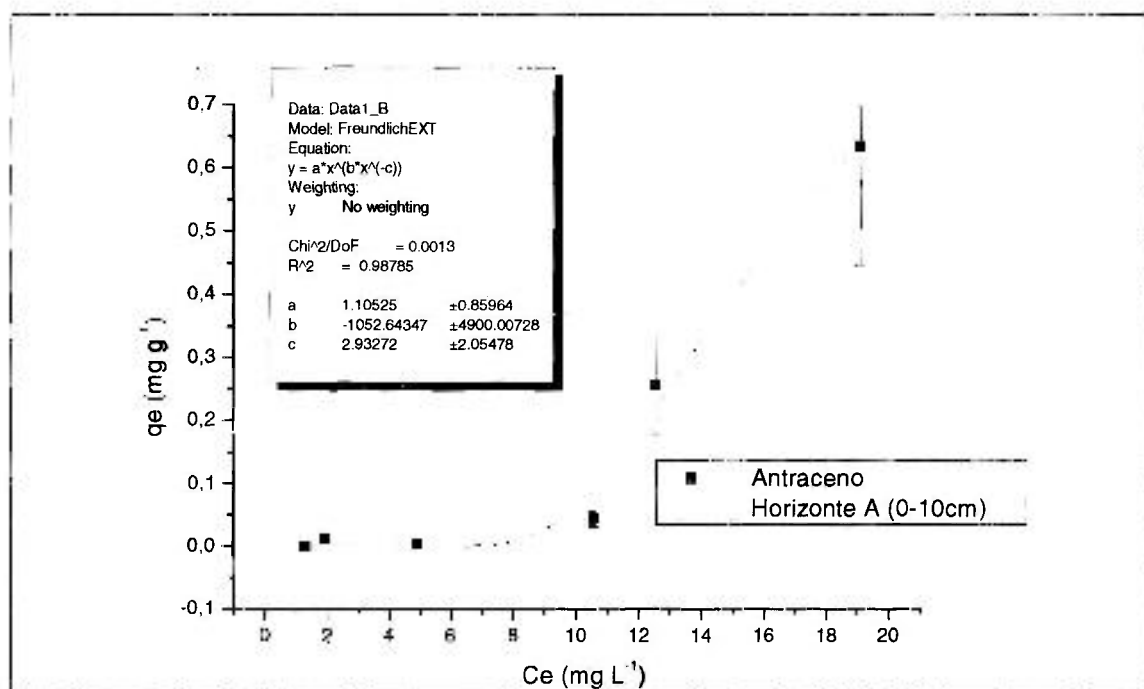


FIGURA 9B - Curva de sorção do Benzo(a)pireno para amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

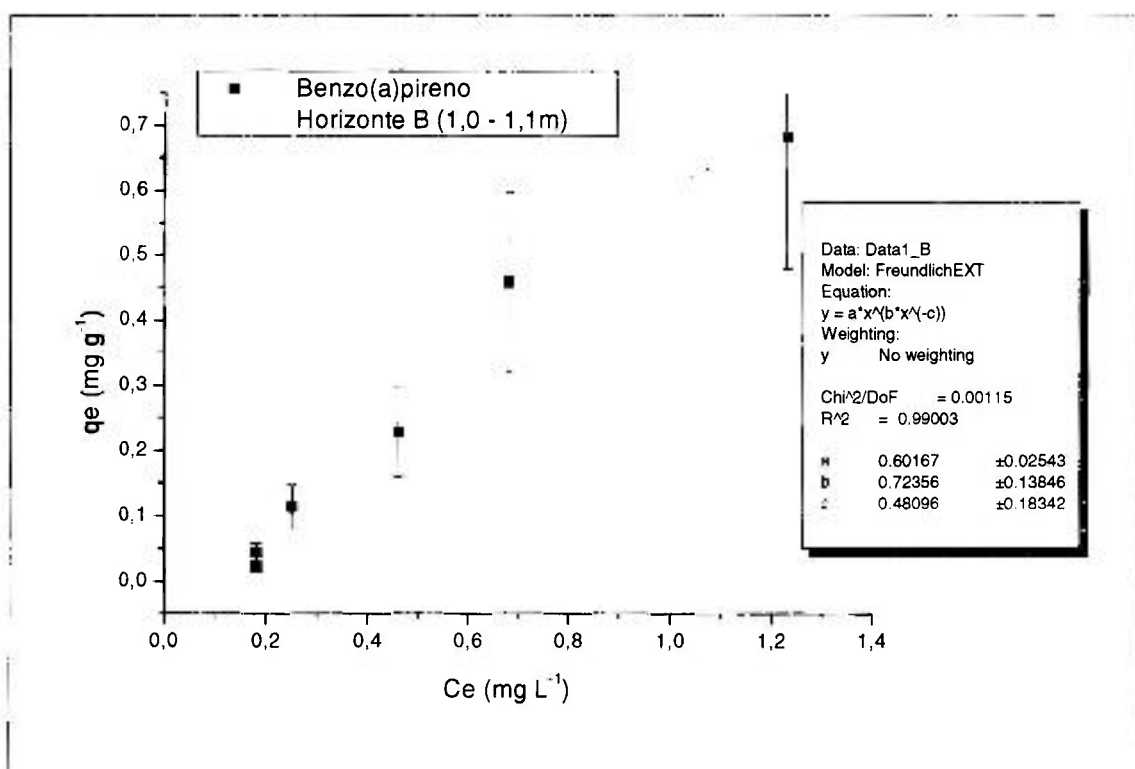
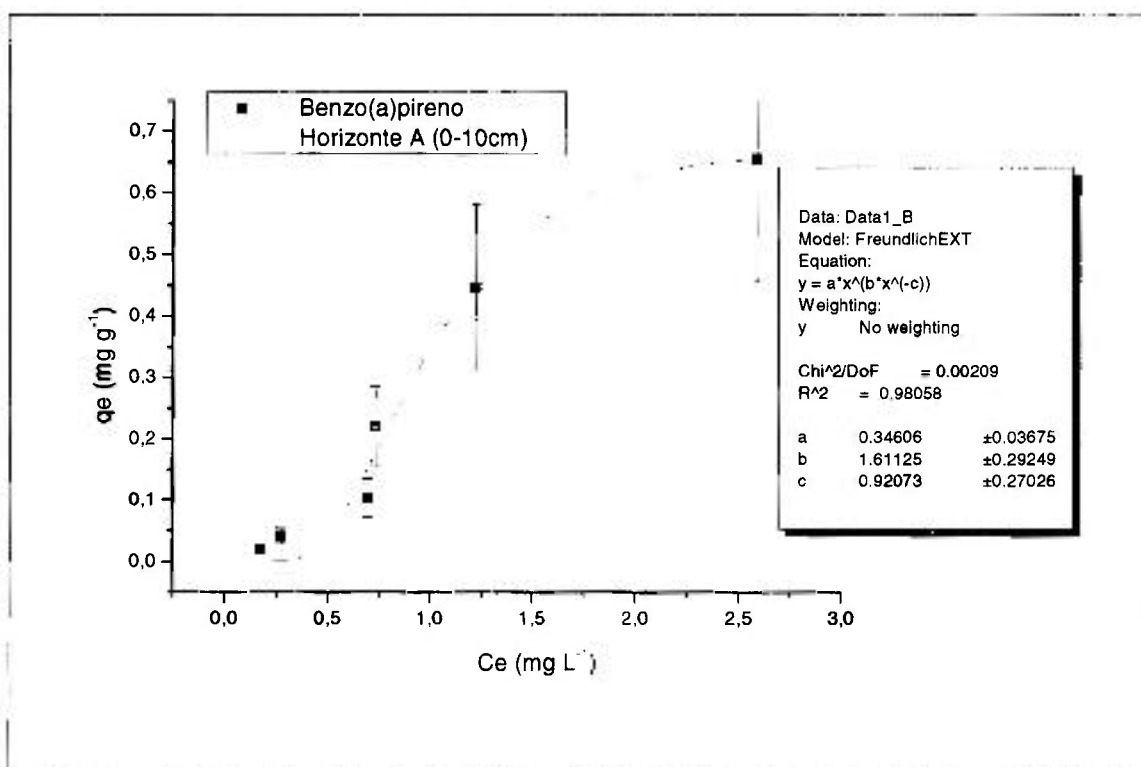


FIGURA 9C - Curva de sorção do Fluoranteno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

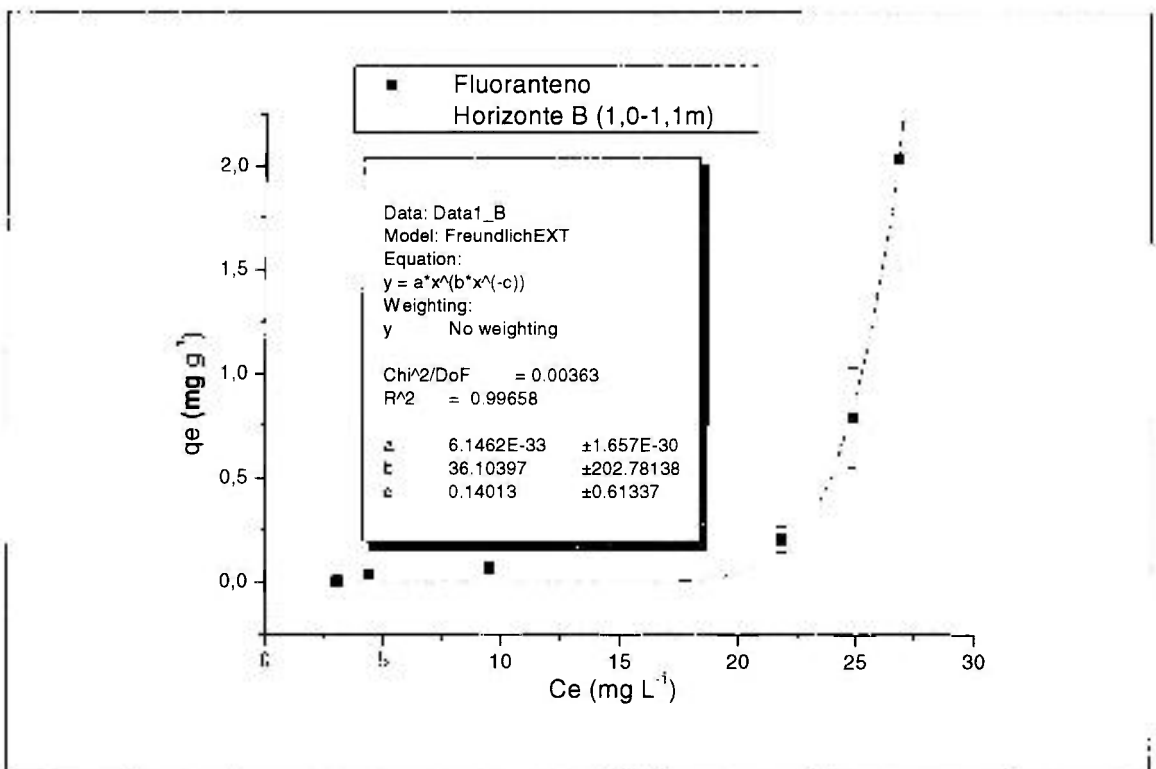
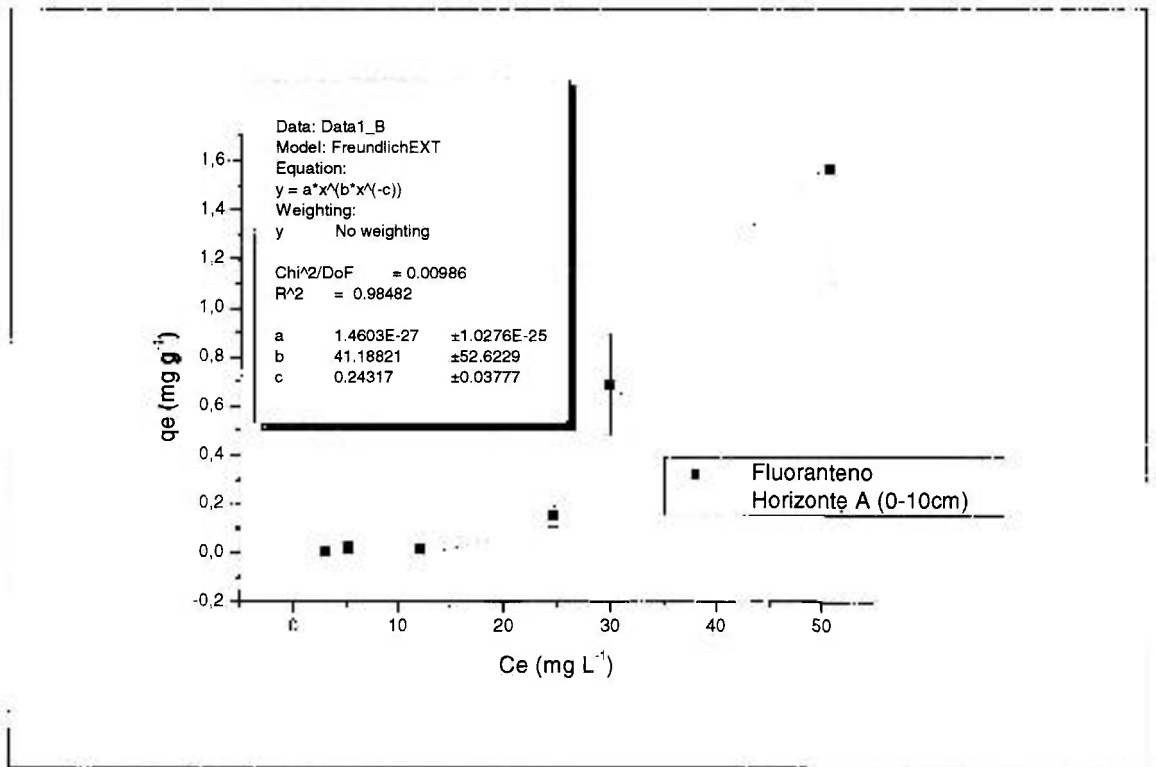


FIGURA 9D - Curva de sorção do Pireno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

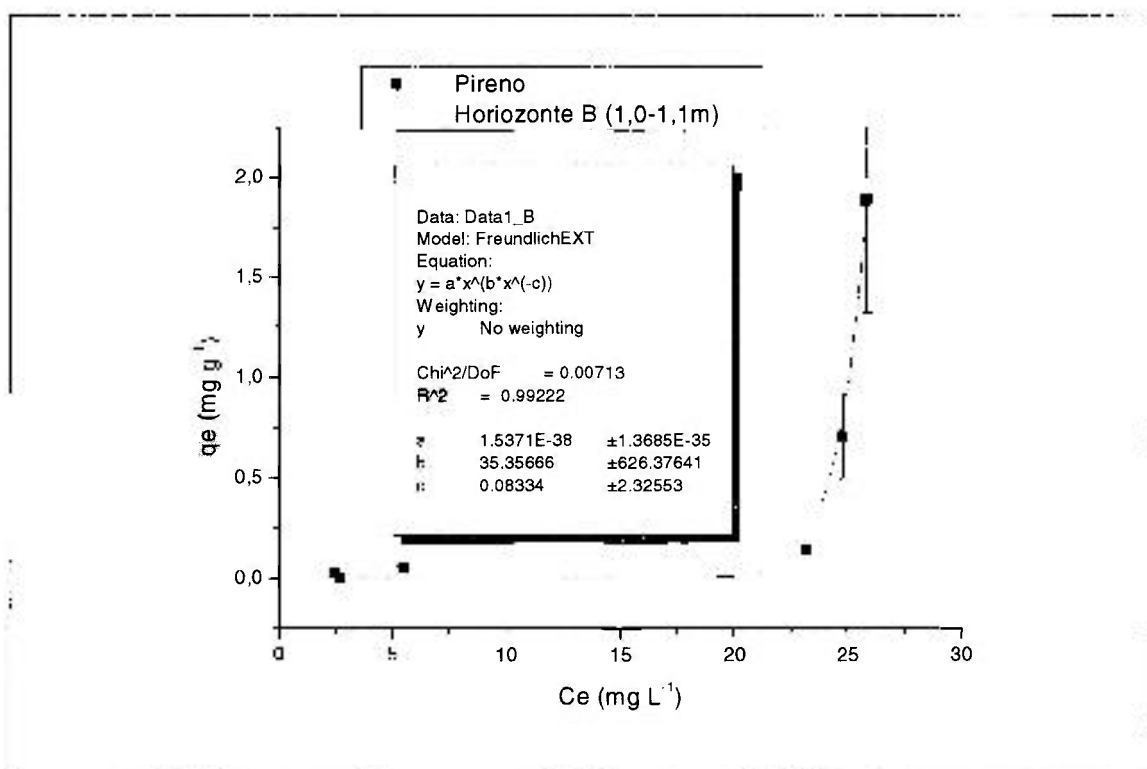
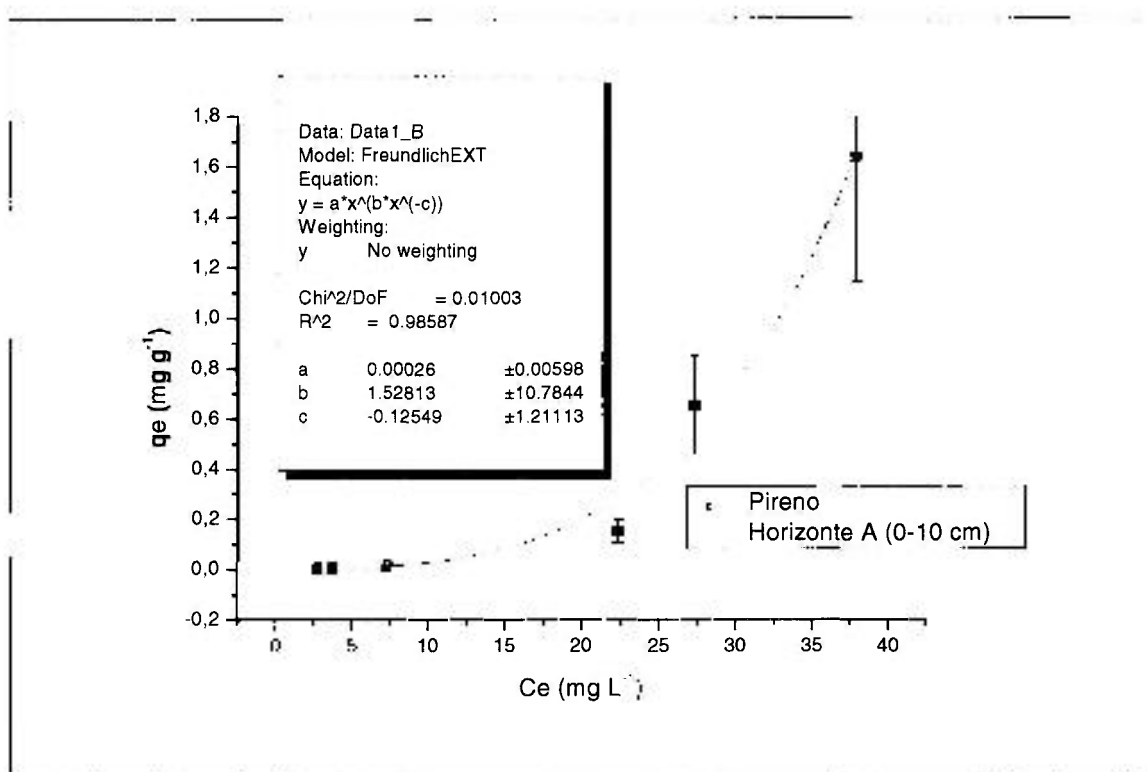


FIGURA 10A - Isoterma de Freundlich para o Antraceno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

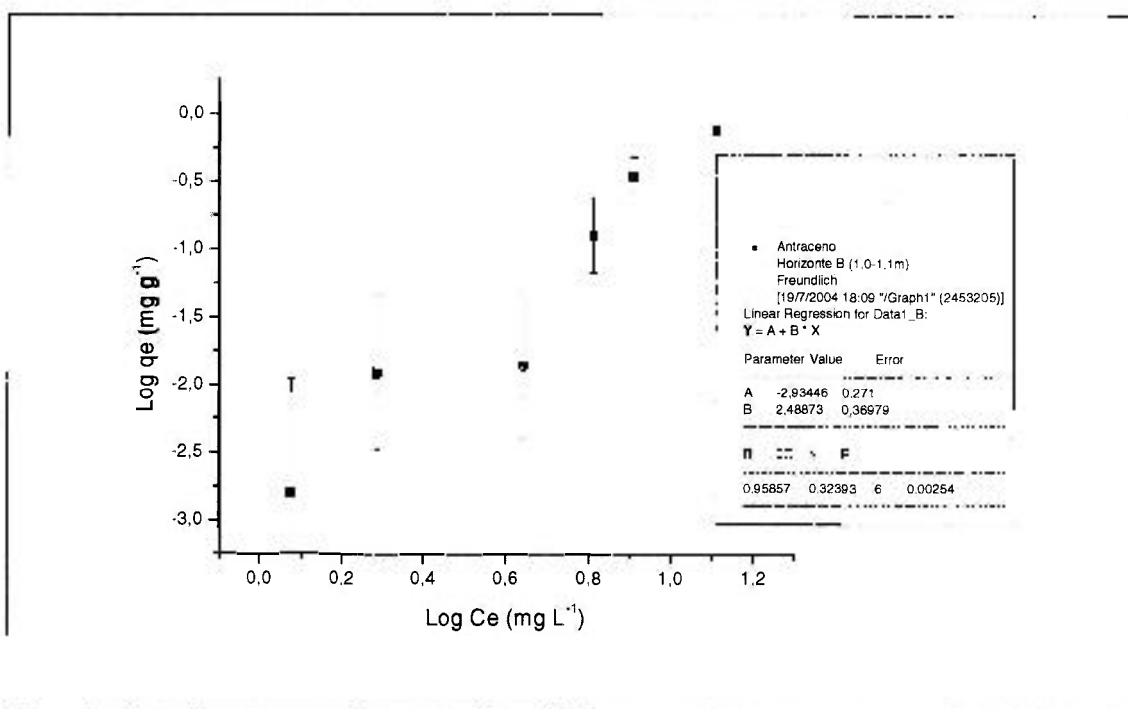
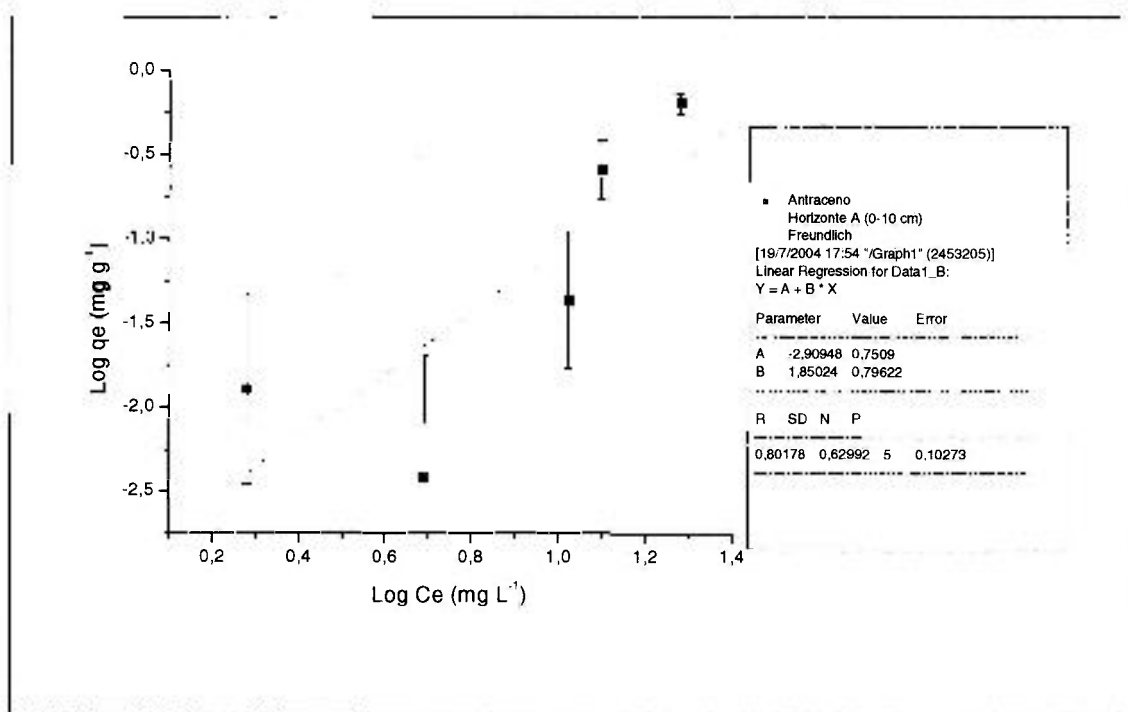


FIGURA 10B - Isotherma de Freundlich para o Benzo(a)pireno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

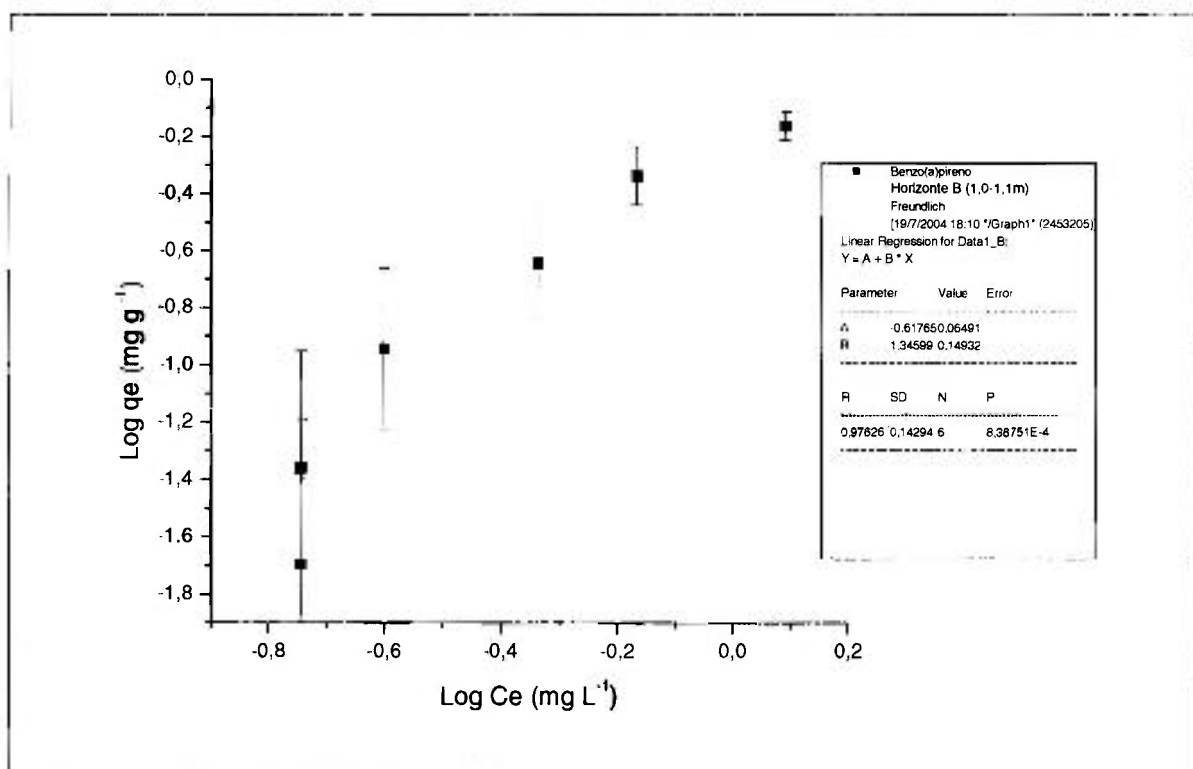
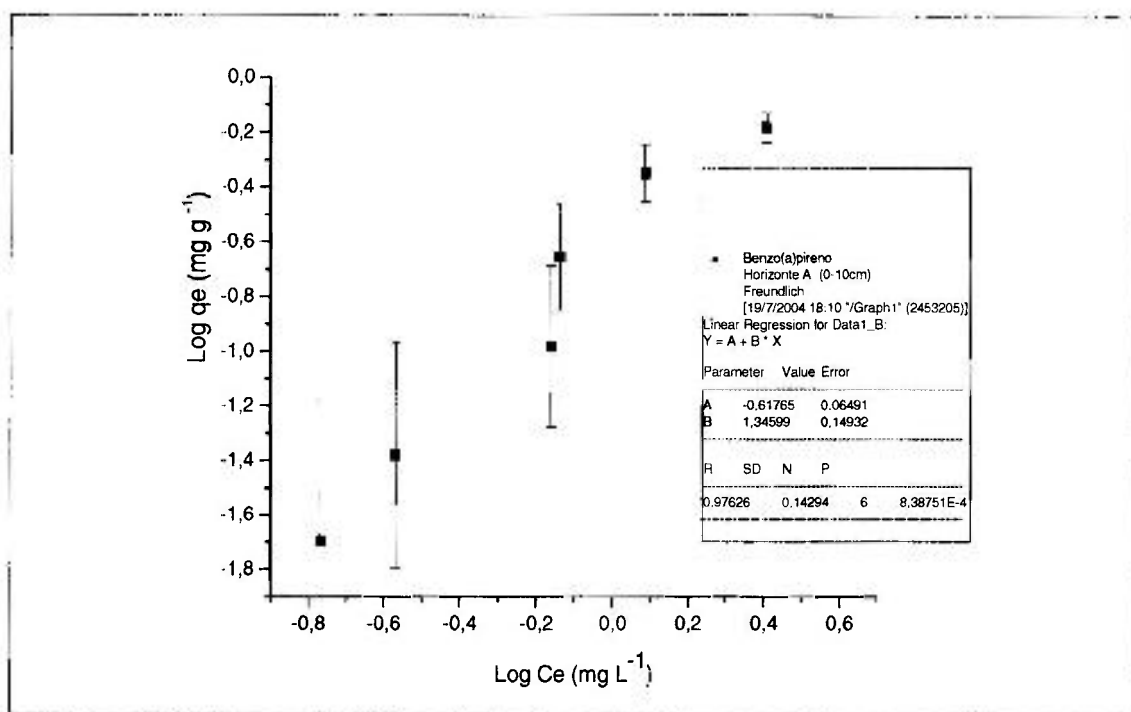


FIGURA 10C - Isotherma de Freundlich para o Fluoranteno para as amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).

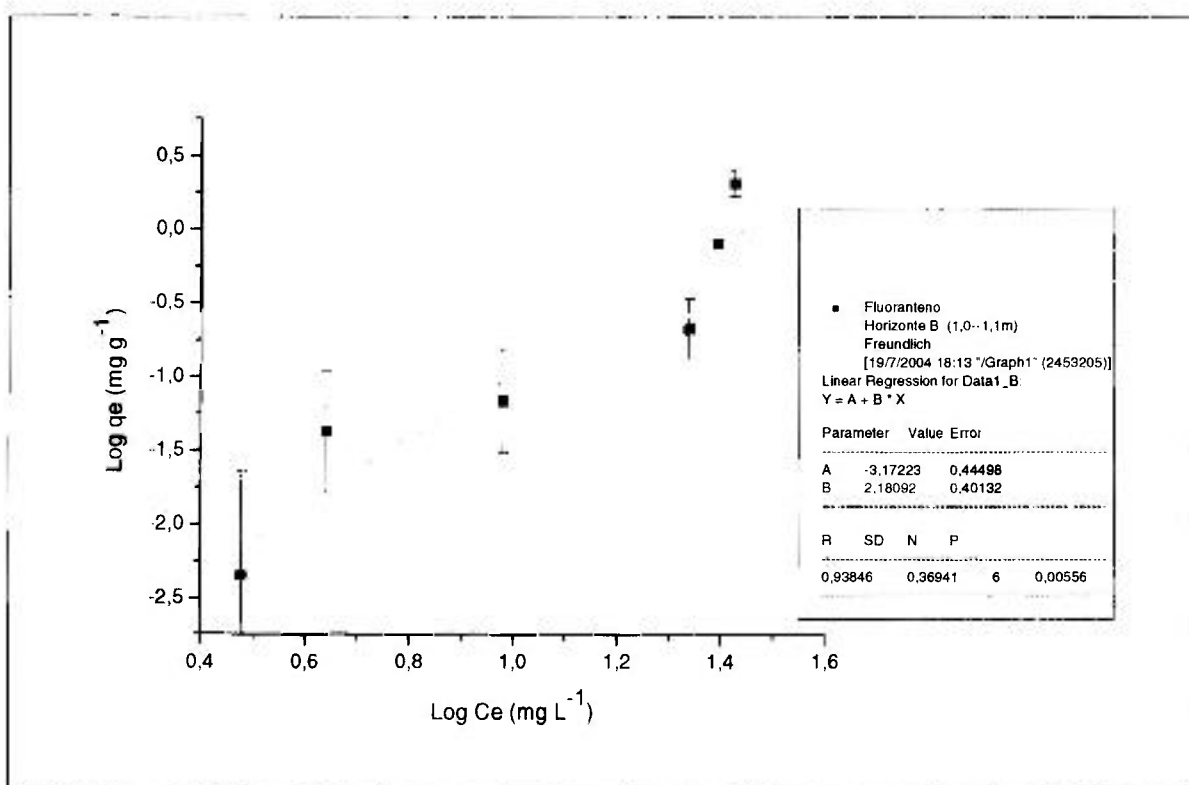
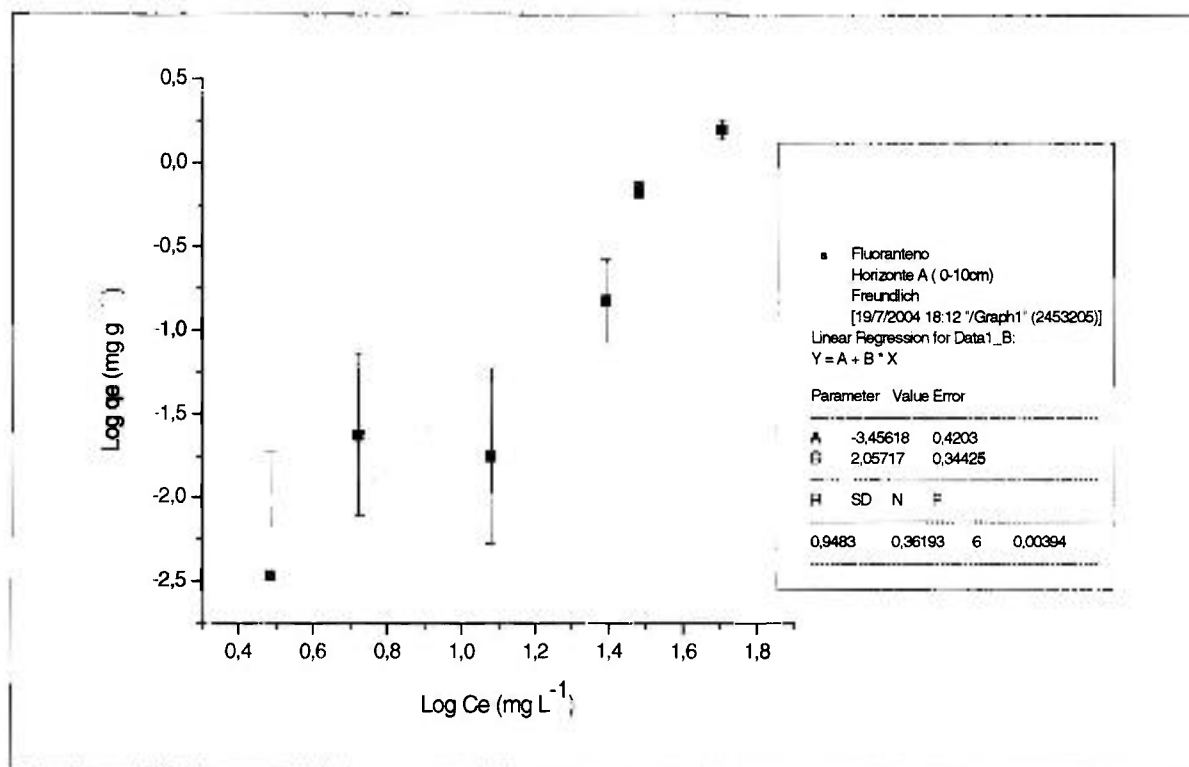
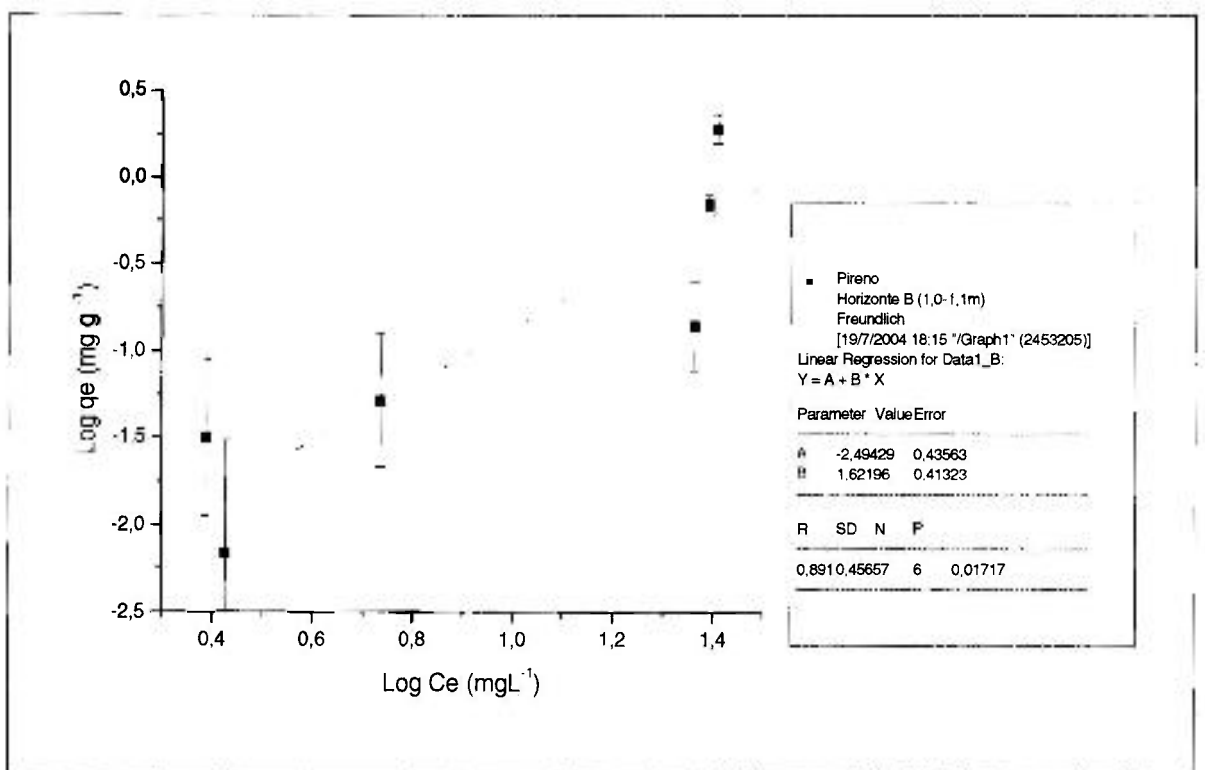
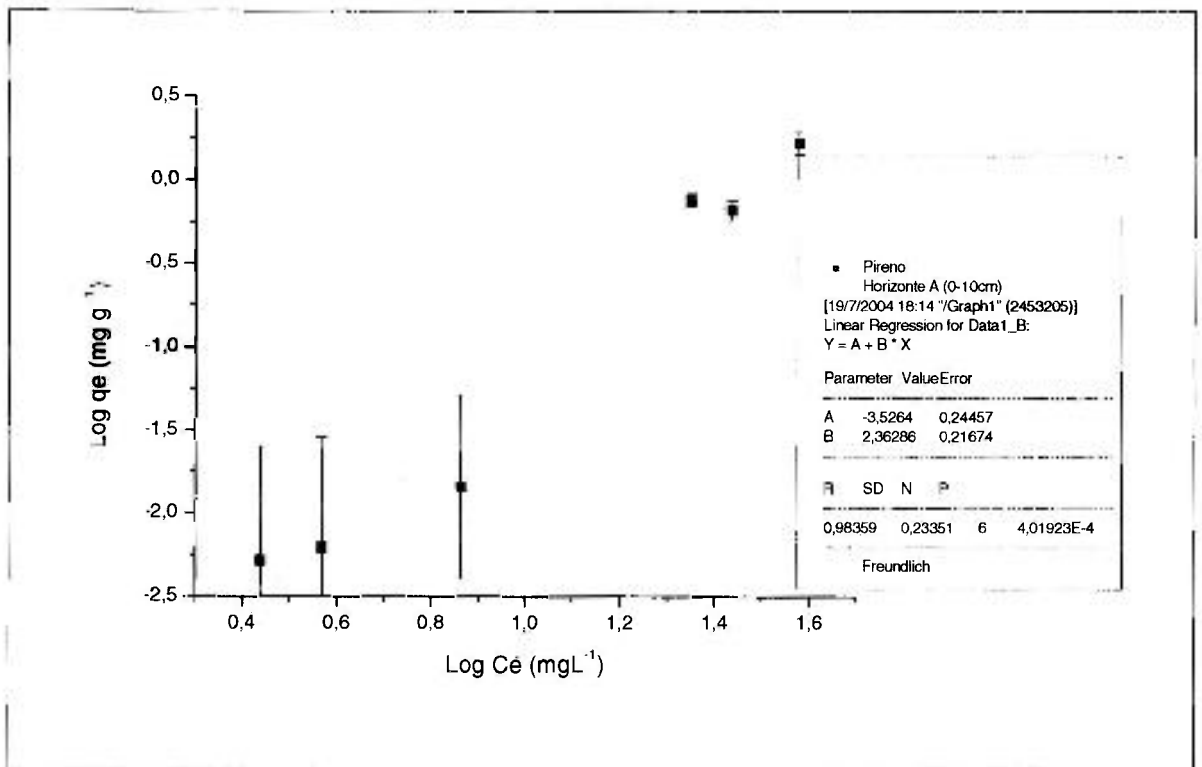


FIGURA 10D - Isoterma de Freundlich para o Pireno – Amostras de solo do horizonte A (0-10 cm) e horizonte B (1,0-1,1 m).



5.4 Coeficientes de Distribuição (Kd) para os HPAs

Cálculos dos coeficientes de distribuição (Kd) e de coeficiente de distribuição corrigido pela matéria orgânica (Koc), são importantes, pois podem ser utilizados na previsão de mobilidade de contaminantes orgânicos no solo.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os valores obtidos experimentalmente de Kd com base nas isotermas de sorção e comparados com dados de Kd calculados a partir de Koc da literatura.

Os coeficientes de distribuição Kd foram obtidos através da porção linear da isoterma de sorção de cada composto (FIG 9) e os seus valores foram apresentados na TAB.14 e TAB.15. Para efeito de avaliação dos dados obtidos, os valores de Kd experimentais foram comparados com os valores de Kd calculados a partir de valores de Koc da literatura (EPA, 1996) apresentados na TAB.14, e dados do relatório holandês (Bockting et al., 1993) apresentados na TAB.15.

Avaliando-se as TAB.14 e TAB.15, pode-se obter a seguinte ordem crescente de Kd experimentais:

Horizonte A(0-10cm): benzo(a)pireno>pireno>fluoranteno~antraceno

Horizonte B (1,0-1,1m): benzo(a)pireno>pireno>fluoranteno>antraceno

A ordem apresentada acima é concordante com dados de literatura (EPA, 1996 e Bockting et al., 1993), mostrando que, apesar do estudo ser preliminar, o comportamento de sorção dos HPAs no solo em estudo foi similar ao da literatura. A seqüência de Kd dos HPAs reflete as características dos compostos orgânicos em estudo. O benzo(a)pireno é o composto mais hidrofóbico, de maior peso molecular e com maior número de anéis (5), e, portanto o mais sorvido pela matéria orgânica. O pireno apresenta 4 anéis aromáticos e apesar de ter o mesmo peso molecular do fluoranteno, possui valor de log Kow maior, por esse motivo é mais retido ao solo que o fluoranteno.

TABELA 14 - Comparação dos valores do coeficiente de distribuição (Kd) calculados com base nos dados de Koc do EPA (1996) com os dados obtidos experimentalmente das amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m)

Composto	Koc * (L kg ⁻¹)		Número de dados **	Kd calculado ***		Kd experimental (L kg ⁻¹) Horizonte B (1,0-1,1 m)	Fator Calc/exp. Horizonte A (0-10cm)	Kd experimental (L kg ⁻¹) Horizonte B (1,0-1,1 m)	Fator Calc/exp. Horizonte B (1,0-1,1m)
	Min.-max.	média		Min-max. Horizonte A (0-10cm)	Min-max. Horizonte B (1,0-1,1 m)				
Antraceno	14.500 – 33.884	24.362	9	147 – 344	151 – 352	108	1,3-3,2	129	1,2 – 2,7
Benzo(a)pireno	478.947 – 2,130.000	1,166.733	3	4.861 – 21.620	4.981 – 22.152	522	9,3 – 42,4	833	5,9 – 26,6
Fluoranteno	41.687 – 54.954	49.433	3	423 – 558	434 – 572	92	4,6 – 6,1	340	1,3 – 1,7
Pireno	43.807 – 133.590	70.808	27	445 – 1.356	456 – 1.389	136	3,3 – 9,9	500	0,9 – 2,8

* EPA (1996)

** Número de dados para obtenção da média da EPA (1996)

***Kd = Koc. foc. Kd calculado a partir do Koc da EPA (1996) e foc experimental horizonte A = 0,00997 e foc experimental horizonte B = 0,01043 (Tabela 10).

TABELA 15 - Comparação dos valores do coeficiente de distribuição (Kd) calculados com base nos dados de Koc do relatório holandês (Bockting et al. 1993) com os dados obtidos experimentalmente das amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m)

Composto	Koc * (L kg ⁻¹) Min.-máx.	Koc * (L kg ⁻¹) média	Número de dados	Kd calculado		Kd experimental (L kg ⁻¹) Horizonte A (0-10cm)	Fator Calc/exp. Horizonte A (0-10 cm)	Kd experimental (L kg ⁻¹) Horizonte B (1,0-1,1 m)	Fator Calc/exp. Horizonte B (1,0-1,1 m)
				*** Min-max. Horizonte A (0-10cm)	*** Min-max. Horizonte B (1,0-1,1 m)				
Antraceno	15.849 – 45.809	30.829	4	158 - 457	165 – 478	108	1,5 – 4,2	129	1,3 – 3,7
Benzo(a)pireno	77.625 – 478.630	278.128	2	774 – 4.772	810 – 4.992	522	1,5 – 9,1	833	0,9 – 6,0
Fluoranteno	xxxx	--	0	--	--	92	--	340	--
Pireno	10.965 – 151.356	81.161	33	109 – 1.509	114 – 1.579	136	0,8 – 11,1	500	0,23 – 3,0

* Bockting et al. (1993)

** Numero de dados para obtenção da média de Bockting et al. (1993)

*** Kd = Koc. foc. Kd calculado a partir do Koc do relatório holandês (Bockting et al., 1993) e foc experimental horizonte A = 0,00997 e foc experimental horizonte B = 0,01043 (Tabela 10).

xxxx Relatório holandês não apresenta valores para fluoranteno.

Já os compostos fluoranteno e antraceno possuem número de anéis iguais (3), entretanto, o fluoranteno apresenta maior peso molecular e maior valor de Log Kow, logo tem preferência na interação com o solo.

Avaliando-se a TAB.14, observa-se que o valor calculado de Kd para todos os compostos é maior que o valor de Kd obtido experimentalmente. Relacionando-se os valores de Kd calculados com os valores obtidos experimentalmente neste trabalho, obtém-se um fator inferior a 5 para o antraceno, fluoranteno e pireno nas duas amostras estudadas. No entanto, para o composto benzo(a)pireno, o fator apresenta grande variação quando comparado com os valores referenciados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 1996), chegando a 42 quando comparado com o valor máximo.

Analisando-se a TAB.15, também se observa que o valor calculado de Kd para a maioria dos compostos é maior que os valores obtidos experimentalmente. Na razão de Kd calculado *versus* experimental, observa-se que o fator é inferior a 11 para todos os compostos nas duas amostras estudadas. Do ponto de vista de avaliação de risco, um fator 10 é uma variação pouco significativa.

Na literatura também são observados variações de Koc. Kenaga e Goring (1980) observaram que Koc varia de fator 3 a 4 para diferentes solos. Já Mingelgrin e Gerstl (1983) observaram que Koc pode apresentar variações a fatores maiores que 10.

Nos parágrafos abaixo serão discutidas as possíveis razões que afetaram o valor de Kd obtido experimentalmente a ser inferior ao valor encontrado na literatura.

1) Variação dos valores máximos e mínimos do Koc

Os valores de Koc publicados pela EPA (1996) e apresentados na TAB.14 foram obtidos com base em revisão da literatura e mostram que estes dados apresentam grande variação entre si, variando muitas vezes em várias

ordens de grandeza. Essa variação pode ser atribuída a vários fatores, que segundo a EPA podem estar relacionados a: diferenças nas propriedades das amostras de solo; diferenças nos ensaios e método analítico utilizado, e erros experimentais ou de medidas. O mesmo ocorre com os valores do relatório holandês de Koc apresentados na TAB.15 (Bockting et al. 1993), onde também são poucos os dados de Koc usados para o cálculo do valor médio publicado. Este problema é mais acentuado para o benzo(a)pireno e fluoranteno, onde o número de dados é muito reduzido.

2) Escassez de literatura sobre HPAs em solo

Verificou-se também que na literatura poucos foram os estudos experimentais realizados para obtenção de Koc em compostos orgânicos objeto desse trabalho (antraceno, benzo(a)pireno, fluoranteno e pireno). É surpreendente que os valores de Koc para compostos orgânicos não ionizáveis, grupo onde se inclui os HPAs, é muito pequeno, principalmente para benzo(a)pireno cujo grau de toxicidade e fator carcinogênico é muito elevado. Essa escassez de dados experimentais de Kd ou Koc mostra a dificuldade desse trabalho e a complexidade da pesquisa desses coeficientes.

3) Escassez de estudos de HPAs em solo natural

Grande parte dos dados apresentados, tanto pelo EPA (1996) quanto por Bockting et al.(1993) (ANEXO 1 e ANEXO 2) foram obtidos por experimentos realizados em amostras de ácidos húmicos puros, sedimentos e argilominerais específicos ao invés de um solo natural. Portanto estudar e determinar estes coeficientes (Kd e Koc) em amostras de solo natural, que apresentam uma combinação de sítios sorvedores (como argilominerais e ácidos húmicos) é muito mais complexo, e daí a provável razão do alto grau de incerteza obtido na comparação dos dados de Kd deste trabalho com a literatura. Além disso, existem poucas referências na literatura sobre experimento de Koc realizados em amostras de solo natural e praticamente não existem referências de experimentos em amostras de solo tropical.

4) Características hidrofóbicas

A provável razão da maior incerteza nos valores experimentais de K_d do benzo(a)pireno em relação aos valores da literatura provem da sua alta hidrofobicidade. A propriedade hidrofóbica favorece a sorção dos compostos orgânicos a matéria orgânica do solo. As características húmicas do solo apresentam uma complexidade estrutural e uma composição química pouco definida, como descritas no item 3.2 e, portanto as interações entre o benzo(a)pireno e a matéria húmica do solo podem ocorrer por diferentes processos.

5) Efeito de cosolvência

A mais provável e relevante justificativa para a obtenção de K_d experimentais muito menores que os calculados pela literatura é devido à utilização do cosolvente metanol nos ensaios de isotermas de sorção do presente trabalho. Uma análise dos dados de Koc da literatura (EPA, 1996 e Bockting et al. 1993) mostra que somente um experimento foi realizado neste meio. O metanol atua como cosolvente e pode alterar a solubilidade dos compostos orgânicos e a natureza hidrofóbica da fração orgânica do solo, aumentando o teor de carbono orgânico dissolvido na fase solução, alterando desta forma todo o comportamento dos HPAs no solo (Rao et. al., 1990).

Devido a grande incerteza dos valores encontrados na literatura, considerou-se mais apropriado comparar os valores de K_d experimentais com os valores máximos e mínimos das duas literaturas (EPA, 1996 e Bockting et al., 1993).

Da discussão acima concluiu-se que apesar dos poucos dados disponíveis na literatura, e da quase inexistência de ensaios para solo natural, o fator que mais contribuiu para a obtenção de K_d experimentais inferiores aos da literatura foi o efeito da cosolvência.

5.5 Porcentagem de sorção dos HPAs no solo estudado

Para avaliar a capacidade de sorção dos compostos orgânicos estudados, foram calculadas as porcentagens de sorção ($\% \text{ sorção} = \text{Cad} * 100/\text{Co}$) a partir dos dados das TAB.11 e TAB.12 e os resultados estão apresentados na TAB. 16.

Avaliando a FIG.11, observou-se que o benzo(a)pireno apresentou a maior porcentagem de sorção nas duas amostras de solo estudadas, com valores variando de 84,7 a 97,1% de sorção. Enquanto que os demais compostos (antraceno, fluoranteno e pireno) apresentaram porcentagem de sorção menor, com valores de 3,7 a 79,2%.

Analisando a TAB.16, observou-se também que a ordem de aumento de sorção está diretamente relacionada com os valores de Koc e seguem a seqüência apresentada no item 5.4 (benzo(a)pireno>pireno>fluoranteno>antraceno). Esta seqüência está de acordo com a literatura, que coloca o Koc como um valor indicativo do potencial acumulativo do contaminante orgânico no solo (Cetesb, 2001).

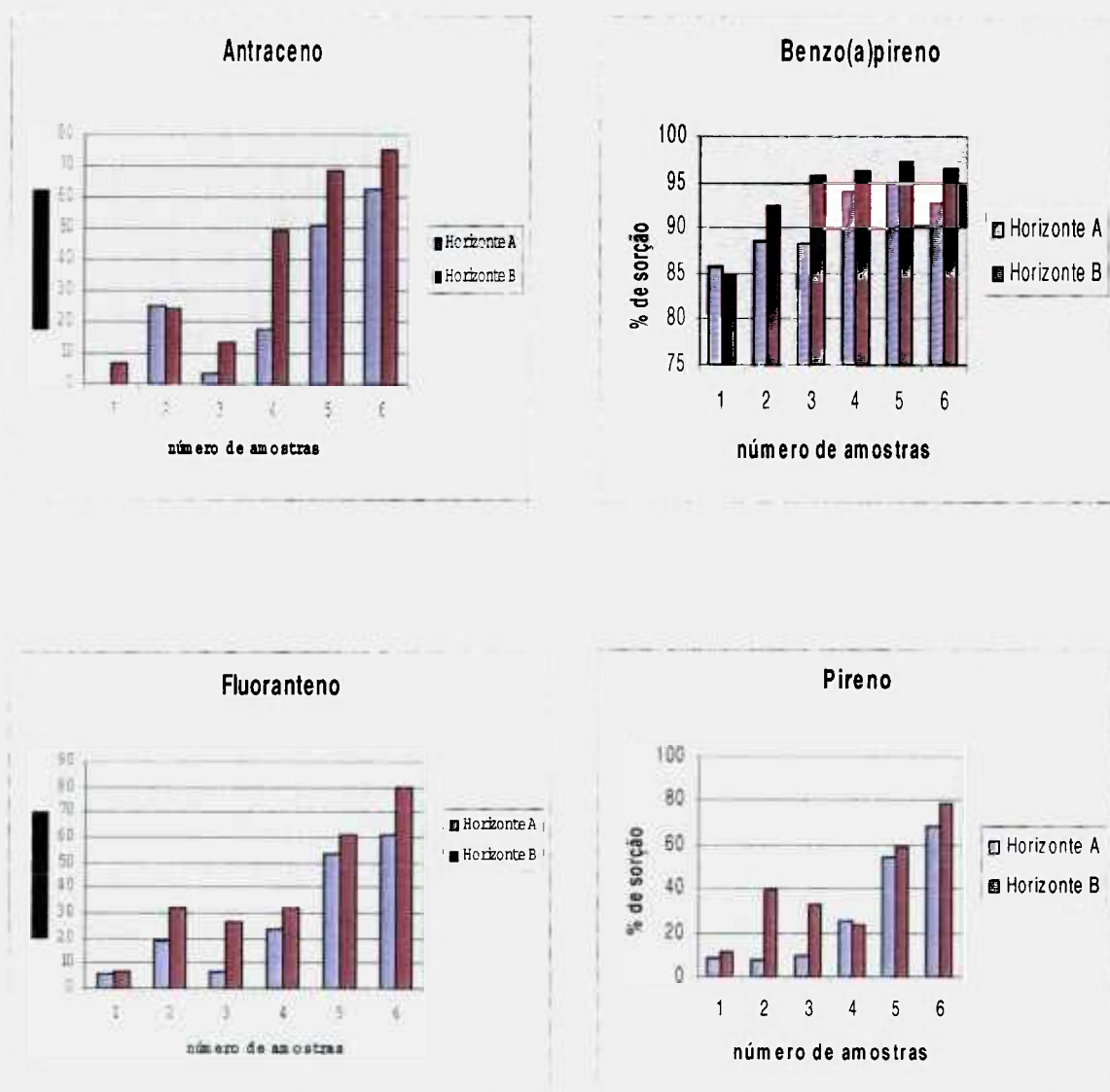
A TAB.16 e FIG.11 mostraram também que há um acréscimo na porcentagem de sorção da amostra do horizonte A (0-10cm) em relação à amostra horizonte B (1,0-1,1m). A interação dos HPAs com o solo ocorre através da matéria orgânica aderida às partículas do solo e essa interação será maior quanto maior for a superfície de contato. Esses dados são consistentes com pesquisas realizadas por Pichler (1995) que encontrou grandes variações na concentração de HPAs em diferentes frações granulométricas do solo. A concentração dos HPAs aumentou com o decréscimo do tamanho das partículas.

TABELA 16 - Porcentagens de sorção dos HPAs nas amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0-1,1m).

antraceno Koc = 24.362 (L kg ⁻¹)		benzo(a)pireno Koc = 1.166.733 (L kg ⁻¹)	
% sorvida	% sorvida	% sorvida	% sorvida
0-10cm	1,0-1,1m	0-10cm	1,0-1,1m
0	6,3	85,6	84,7
25,2	24,0	88,6	92,4
3,7	13,6	88,3	95,8
17,1	48,9	93,8	96,1
50,7	68,0	94,8	97,1
62,5	74,7	92,6	96,5
fluoranteno Koc 49.433 (L kg ⁻¹)		pireno Koc = 70.808 (L kg ⁻¹)	
% sorvida	% sorvida	% sorvida	% sorvida
0-10cm	1,0-1,1m	0-10cm	1,0-1,1m
5,3	6,8	8,7	11,3
18,4	32,2	7,7	39,2
6,9	26,1	8,9	32,3
23,4	32,3	25,4	23,0
53,4	61,4	54,4	58,7
60,7	79,2	68,4	78,5

Examinando os valores de Kd obtidos experimentalmente e os gráficos de barras com as porcentagens de sorção dos quatro compostos, observa-se uma concordância de comportamento. Isto é quanto maior o valor do Kd maior foi a porcentagem de sorção do HPA ao solo. O efeito de cosolvência pode ter reduzido o valor de Kd encontrado, mas não alterou a seqüência de sorção teórica dos compostos estudados ao solo.

FIGURA 11 - Porcentagens de sorção das amostras de solo do horizonte A (0-10cm) e horizonte B (1,0 – 1,1m).



6 CONCLUSÕES

A avaliação preliminar do comportamento de HPAs em solo natural tropical em meio água/metanol mostrou que:

- 1) As curvas de sorção não são lineares e apresentam geralmente forma tipo-S, provavelmente por causa das condições experimentais do sistema solo-água-metanol;
- 2) A equação da isoterma Freundlich descreve razoavelmente bem os dados obtidos nos ensaios de sorção de HPAs em solo. O valor do coeficiente de Freundlich (n) é menor que 1 indicando a presença de sítios sortivos heterogêneos;
- 3) O cálculo do K_d foi possível pela curva de sorção. O valor do K_d experimental apresentou valores menores que o valor K_d calculado a partir de K_{oc} da literatura. O valor que mais contribuiu para a obtenção de K_d experimental inferior ao da literatura foi o efeito cosolvência;
- 4) O cálculo da porcentagem de sorção mostrou que benzo(a)pireno é muito mais sorvido que pireno, fluoranteno e antraceno. A seqüência de sorção é concordante com a literatura (benzo(a)pireno>pireno>fluoranteno>antraceno).
- 5) O cálculo da porcentagem de sorção mostrou que a argila pode contribuir para um aumento da sorção de HPAs ao solo, provavelmente por causa do aumento da área superficial, que favoreceu a adsorção da matéria orgânica ao argilomineral, logo favoreceu a sorção dos HPAs a matéria orgânica.

O trabalho preliminar “Estudo do comportamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solo por isotermas de sorção” permitiu compreender melhor o comportamento de HPAs no solo e os parâmetros que influenciam a determinação do coeficiente de distribuição(K_d).

Como discutido no item 3.6 o cálculo do valor de K_d é um parâmetro muito importante para os modelos de avaliação de risco. Portanto, quando se inicia uma análise de risco e se define o K_d a ser aplicado ao modelo, deve-se primeiramente avaliar o composto orgânico a ser utilizado. No caso de compostos orgânicos não polares e iônicos o pH do solo é considerado um parâmetro sensível, o que não ocorre no caso de HPAs, compostos orgânicos não polares e não iônicos, onde a influência do pH do solo pode ser considerada desprezível. Numa segunda etapa deve-se avaliar a porcentagem de matéria orgânica presente no solo em estudo. Sabe-se que a fração de carbono orgânico do solo é uma característica muito importante na interação de HPAs ao solo. Portanto, é importante verificar se esta propriedade (foc) no solo apresenta teores maiores que 0,001 (porcentagem de carbono orgânico > 0,1%) para que a contribuição da parte mineral na interação do HPA no solo possa ser desprezada e o cálculo do K_d possa ser expresso pela equação simplificada ($K_d = K_{oc} \cdot foc$).

Os conceitos da literatura apresentados acima devem ser avaliados com cuidado, pois os experimentos do presente trabalho mostram que apesar da parte mineral não contribuir para a interação dos HPAs ao solo, a granulometria, principalmente a porcentagem de argila pode contribuir para o aumento de área específica da matéria orgânica aderida ao argilomineral e possibilitar uma maior interação dos HPAs ao solo.

Um outro fator que deve ser cuidadosamente examinado é a presença de cosolvente no caso de estudo de contaminações por poluentes orgânicos em solos. O estudo de interação de HPAs em sistema água-metanol-solo mostrou que pode ocorrer uma redução do valor de K_d neste meio, isto é, a presença de um cosolvente aumenta a disponibilidade dos HPAs no solo e, portanto favorece a contaminação do aquífero.

O trabalho preliminar do comportamento de HPAs em solo foi útil como ponto de partida de trabalhos futuros que objetivem estudar contaminações geradas por vazamentos de combustíveis (diesel). Uma análise do relatório da EPA e holandês mostrou que K_d é um dos parâmetros sensíveis aos modelos de avaliação de risco. Logo estudos de avaliação de risco de solo contaminados por

vazamentos de combustíveis precisam levar em conta parâmetros como a matéria orgânica do solo, porcentagem de argila, presença de cosolvente (presença de etanol no combustível). Todos estes parâmetros influenciam diretamente o valor do coeficiente de distribuição (K_d) do composto em estudo alterando o resultado da avaliação de risco.

ANEXO 1
VALORES DE LOG DE KOC (EPA, 1996)

Tabela K-2 Valores de Koc para compostos orgânicos hidrofóbicos (EPA, 1996)

Composto	CAS	Koc (L/Kg)	Log Koc	Fonte	Comentários	
Antraceno	120-12-7	14,500	4.16	McCarthy & Jimenez (1985)	ácidos húmicos	
		15,849	4.20	Karichhoff (1981)	média de solo/sedimentos	
		19,562	4.29	Landrum et al. (1984)	água superficial (média de 5 valores)	
		23,988	4.38	Hodson & Williams (1988)	HPLC, coluna cianopropil	
		26,000	4.41	Karichhoff (1979)	Sedimentos de Doe Run & Hickory Hill	
		26,303	4.42	Szabo et al. (1990a)	RP-HPC - PIHAC (ácido húmico)	
		27,840	4.44	Abdul & Gibson (1986)	Amostra de aquífero; 87% de areia; foc = 0,0187	
		31,329	4.50	Landrum et al. (1984)	ácido húmico (média de 8 valores)	
		33,884	4.53	Szabo et al. (1990a)	RP-HPC - PIHAC (ácido húmico)	
		Média	24,362	4.39		
Média Geométrica	23,493	4.37				
Benzo(a)pireno	50-32-8	478,947	5.68	Smith et al. (1978) cit. em Di Toro (1985)	3.8% de carbono orgânico	
		891,251	5.95	Landrum et al. (1984)	ácidos húmicos	
		2,130,000	6.33	McCarthy & Jimenez (1985)	ácidos húmicos	
		Média	1,166,733	6.07		
		Média Geométrica	968,774	5.99		
Fluoranteno	206-44-0	41,687	4.62	Szabo et al. (1990a)	RP-HPC - PIHAC (ácido húmico)	
		51,658	4.71	Abdul & Gibson (1986)	Amostra de aquífero; 87% de areia; foc = 0,0187	
		54,954	4.74	Szabo et al. (1990a)	RP-HPC - PIHAC (ácido húmico)	
		Média	49,433	4.69		
		Média Geométrica	49,096	4.69		
Pireno	129-00-0	43,807	4.64	Means et al. (1980)	Sedimento de IL com 3,38% de carbono orgânico (EPA-23)	
		45,709	4.66	Adbul et al. (1987)	Material de aquífero, 1,05% de Carbono orgânico	
		48,236	4.68	Means et al. (1980)	Sedimento de IL com 3,38% de carbono orgânico (EPA-22)	
		50,650	4.70	Means et al. (1980)	Sedimento de ND com 2,28% de carbono orgânico (EPA-5)	
		51,469	4.71	Means et al. (1980)	Sedimento de ND com 2,07% de carbono orgânico (EPA-4)	

Tabela K-2 - Continuação: Valores de Koc para compostos orgânicos hidrofóbicos (EPA, 1986)

Composto	CAS	Koc (L/Kg)	Log Koc	Fonte	Comentários
Pireno		54,767	4.74	Woodburn et al. (1989)	Solo Webster; 2,23% de carbono orgânico; 30:70 metanol:água
		57,763	4.76	Means et al. (1980)	solo WV com 0,48% de carbono orgânico (EPA-14)
		58,884	4.77	Szabo et al. (1990a)	RP-HPC - PIHAC (ácido húmico)
		59,515	4.77	Means et al. (1980)	Sedimento de IL com 1,88% de carbono orgânico (EPA-21)
		59,646	4.78	Means et al. (1980)	Solo IL com 1,30% de carbono orgânico (EPA-20)
		61,936	4.79	Abdul & Gibson (1986)	Amostra de aquífero; 87% de areia; foc = 0,0187
		62,860	4.80	Means et al. (1980)	Sedimento GA com 1,21% de carbono orgânico (EAP-B2)
		63,400	4.80	Hassett et al. (1980)	regressão de 14 amostras de sedimentos/solos
		64,706	4.81	Means et al. (1980)	IA loess com 0,11% de carbono orgânico (EPA-9)
		66,069	4.82	Szabo et al. (1990a)	RP-HPC - PIHAC (ácido húmico)
		67,189	4.83	Means et al. (1980)	Sedimento de IL com 1,48% de carbono orgânico (EPA-26)
		67,467	4.83	Means et al. (1980)	Sedimento de IA com 0,15% de carbono orgânico (EPA-8)
		67,608	4.83	Karickhoff (1981)	média de solos/sedimentos
		76,316	4.88	Means et al. (1980)	Sedimento de KY com 0,66% de carbono orgânico (EPA-18)
		67,467	4.83	Means et al. (1980)	Sedimento de IA com 0,15% de carbono orgânico (EPA-8)
		67,608	4.83	Karickhoff (1981)	média de solos/sedimentos
		76,316	4.88	Means et al. (1980)	Sedimento de KY com 0,66% de carbono orgânico (EPA-18)
		82,421	4.92	Means et al. (1980)	Sedimento de IN com 0,95% de carbono orgânico (EPA-15)
		84,000	4.92	Karickhoff (1979)	média de frações de sedimento de areia grossa Doe Run, Hickory Hill
		84,000	4.92	Karickhoff (1982)	sedimento do Rio Mississippi com 1,5% de carbono orgânico
		85,256	4.93	Means et al. (1980)	Sedimento SD com 0,72% de carbono orgânico (EPA-6)
		87,833	4.94	Karickhoff & Morris (1985b)	sedimento do Rio Mississippi com 1,48% de carbono orgânico (dessorção)
		95,395	4.98	Karickhoff & Morris (1985b)	Sedimento do Rio Ohio, 3,04% de carbono orgânico (dessorção)
	131,325	5.12	Gauthier et al. (1986)	técnica de redução da fluorescência; média de 13 solos com AH e AF	
	133,590	5.13	Volwies & Mantoura (1987)	Sedimento do estuário de Tama; carbono orgânico; 0,2% synth, sal do mar	
Média		70,808	4.85		
Média Geométrica		67,992	4.83		

ANEXO 2

VALORES DE LOG DE KOC (Bockting et al. 1993)

Appendix C – Valores experimentais logarítmicos de Koc. (Bockting et al. 1993)

Composto	Log Koc
Antraceno	4.20
	4.24
	4.41
	4.66
Benzo(a)pireno	4.89
	5.68
Pireno	4.04
	4.08
	4.51
	4.64
	4.68
	4.70
	4.71
	4.75
	4.76
	4.77
	4.80
	4.80
	4.81
	4.83
	4.83
	4.83
	4.88
	4.88
	4.92
	4.92
	4.93
	4.96
	5.04
5.04	
5.05	
5.06	
5.06	
5.07	
5.10	
5.10	
5.11	
5.16	
5.18	

REFERÊNCIAS

1. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR- ISO/IEC 17025:jan 2001 - **Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração.**
2. ACHTNICH, C; FERNANDES, E; BOLLANG, J.-M; KNACKMUSS, H.J.; LENKE, H.; Covalent binding of reduced metabolites of [¹⁵N₃]TNT to soil organic matter during a bioremediation process analysed by ¹⁵N NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* v.33, p. 4448-4456, 1999.
3. ACBR - AÇÕES CORRETIVAS BASEADAS EM RISCO APLICADAS A ÁREAS CONTAMINADAS COM HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO E OUTROS COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS. Câmara **Ambiental do Comércio de Derivados de Petróleo.** Versão Preliminar, setembro/2000.
4. AMELLAL, N.; PORTAL, J.M.; BERTHELIN, J; Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. *Applied Geochemistry* v.16, p. 1611-1619, 2001.
5. ANP, **Agência Nacional de Petróleo.** Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural, 2003.
6. ASTM-PS-104: **Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action.** 1998.
7. ASTM E-2081: **Standard Guide for Risk-Based Corrective Action.** 2000.
8. ATSDR(Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health & Human Services. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry,** August 1995.

9. BERAN, F.; GUTH, J.A. Das Verhalten organischer insetetizider stoffe in ver-
schiedenen Böden mit besonderer Berücksichtigung der Möglichkeiten
einer Grund wasserkontamination. ***Pflanzenschutz Berichte***. v. 35, p.65-
75, 1965.
10. BIERL, R.; KAA, W.; THOMAS, W; Spatial and temperal concentration
gradients of PAH (fluoranthene, benzo(a)pyrene, BHC and 2-4D) in
samples of soil, soil water and groundwater in agricultural research area.
Fresenius Z. Anal. Chem. 319, p. 172-179, 1984.
11. BLUMER, M. Benzyprenes in soil. ***Science*** v.134, p.474-475, 1961.
12. BOBE, A.; COSTE, C.M.; COOPER, J.F.; Factors influencing the adsorption
of fipronil on soils. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, v.45(12),
p. 4861-4865, 1997.
13. BOCKTING, G.J.M; VAN DE PLASSCHE E.V.; STRUIJS, J.; CANTON,
J.H. Soil-water partition coefficients for organic compounds. Report no.:
679101013 ***National Institute of Public Health and Environmental
Protection Bilthoven***, The Netherlands. 1993.
14. BRATBERG, D.; HOPKINS, L; Risk Based Corrective Action and Risk
Assessment Procedures in the United States: a 1995 Survey. In
Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemicals in
Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference,
Houston, Texas. Nov. p. 25-31, 1995.
15. BURGOS, W,D;. PISUTPAISAL. N.; MAZZARESE, M.C.; CHOROVER, J.;
Adsorption of Quinoline to Kaolinite and Montmorillonite. ***Environmental
Engineering Science***, vol. 19, N.2, 2002.

16. BURKAHARD, W.A; KUEHL, D.W. N-octanol/water partition coefficients by reverse phase liquid chromatography/mass spectrometry for eight tetrachlorinated planar molecules. *Chemosphere*, v.15, p.163-167, 1986.
17. CARMO, A.M.; HUNDAL, L.S.; THOMPSON, M.L.. Sorption of Hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent Freundlich coefficients. *Environ. Sci. Technol.* v.34: p.4363-4369, 2000.
18. CERNIGLIA, C.E. **Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodegradation.** V. 3:351-368, 1992.
19. CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** Relatório Técnico, 2001.
20. CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental **Procedimento para identificação de passivos ambientais em postos de combustíveis.** 2002.
21. CHEFETZ, B.; A.P. DESHMUKH, a.p.; HATCHER, P.G.; GUTHRIE, E.A.; Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* v.34, P.2925-2930, 2000.
22. CHIOU, C.T. **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems.** 1.ed. New Jersey, N.Y.:Wiley, 2002, 257 p.
23. CHIOU, C.T.; PETERS, L.J.; FREED, V.H.,. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* v. 206, P.831-832. 1979.
24. CHIOU, C.T.; PORTER, P.E.; SCHMEDDING, D.W. Partitioning equilibria of nonionic compounds between soil organic matter and water. *Environ.Sci.Technol.* vo.17, P.227 – 231, 1983.

25. CHIOU, C.T.; SHOUP, T.D. Soil Sorption of Organic Vapors and Effects of Humidity on Sorptive Mechanism and Capacity. *Environ. Sci. Technol.* v.19, p.1196-1200, 1985.
26. CHIOU, C.T.; SHOUP, T.D.; and PORTER, P.E. Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Organic Geochemistry*, v.8, p.9-14, 1985.
27. CHIOU, C.T.; KILE, D.E.; MALCOLM, T.I.B.; LEENHEER, J.A. A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environ. Sci. Technol.* v.21, p.1231-1234, 1987.
28. CHIOU, C.T.; KILE, D.E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.* v.32, p.338-343, 1998.
29. CHIN, Y.P.; WEBER, W.J. Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. *Environ. Sci. Technol.* v. 23, p.978-982, 1989.
30. CLEARY, R.W. Qualidade da Água Subterrânea. Vol.III. **Coleção de ABRH de Recursos Hídricos**. Rio de Janeiro, Brasil. Editora da UFRJ, 411pp, 1991.
31. CLINE, P.V.; DELFINO, J.J.; RAO, S.C. Partitioning of aromatic constituents into water gasoline and other complex solvent mixtures. *Environ. Sci. Technol.* v. 25, p.914-920. 1991.
32. CORSEUIL, H.X.; BEATRIZ, I.A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*. Vol. 38, p.1449-1456. 2004.

33. CORSEUIL, H.X.; MARTINS, M.D.M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, 2, p.50-54, 1997.
34. EDWARDS, N.T. Reviews and analyses. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment – a review. J. **Environ. Qual.** v.12, p.427-441, 1997.
35. EMBRAPA **Manuel de Métodos de Análise de Solo**, 2^o ed., 212 p., 1997.
36. EPA, Target Compounds and Analytes. Superfund Analytical Services/Contract Laboratory Program (CLP). Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/programs/clp/target.htm>>, acesso em 17 de agosto de 2004.
37. EPA, Soil Screening Guidance: Technical Background Document. Washington, DC: EPA, office of solid waste and emergency response, 1996a. 168p. Mais apêndices.(EPA/540/R-95/128).Disponível em: <<http://www.epa.gov/oerrpage/superfund/resources/soil/toc.htm>>, acesso em 30 de janeiro de 2004.
38. EPA, SW 846, Method 8270C, Semivolatile Organic Compounds by Gás Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8270c.pdf>> acesso em 27 de julho de 2004.
39. EPA, SW 846, Method 3500B, Organic Extraction and Sample Preparation, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3500b.pdf>>, acesso em 27 de julho de 2004.
40. EPA, SW 846, Method 3600C, Cleanup, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3600c.pdf>>, acesso em 27 de julho de 2004.

41. EVERS, E.H.G.; SMEDES, F. Sorptiegedrag van extreem hydrofobe verbindingen. PCBs en PAKs. In: Proceedings of the national symposium "Contaminants in soils and sediments. Evers, G.H.G., Opperhuizen, A., Van der guchte, C., and Govers, H.A.J.(eds.) Ede, The Netherlands. 29 April 1993.
42. FANGET, B.; DEVOS, O.; NAFFRECHOUX, E. Pyrene transfer from clay particles to water: the role of humic acid. Rev. *Sci. Eau 15 (Special)* : p.95-108, 2002.
43. FERREIRA, J.A.; MARTIN-NETO, L.; VAZ, C.M.P.; REGITANO, J.B.; Sorption Interactions between Imazaquin and a Humic Acid Extracted from a Typical Brazilian Oxisol. *Environ. Qual.* 31, p.1665-1670, 2002.
44. GAUTHIER, T. D.; SHANE, E.C.; GUERIN, W.F.; SEITZ, W.R.; GRANT, C.L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* v. 20, p.1162-1166, 1986.
45. GAUTHIER, T.D.; SEITZ, W.R.; GRANT, C.L.; Effects of Structural and compositional variations of dissolved humic material on pyrene *Env. Sci. Technol.* v. 21, P.243-248, 1987.
46. GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. Bound pesticide residues in soil: a review. *Environmental Pollution*, v.108, p.3-14, 2000.
47. GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, p.755-765, 1974.
48. GUNASEKARA, A S.; XING, B. Sorption and Desorption of Naphthalene by Soil Organic Matter: importance of Aromatic and Aliphatic Components. *J. Environ. Qual.* V. 32, p.240-246, 2003.

49. GOYNE, K.W.; CHOROVER, J.; ZIMMERMAN, A.R.; KOMARNENI, S.; BRANTLEY, S.L. Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica. *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 272, p.10-20, 2004.
50. Graber, E.R.; Gerstl, Z.; Fischer, E.; Mingelgrin, U. Enhanced transport of atrazine under irrigation with effluent. *Soil Science Society of America Journal* 59 p.1513-1519, 1995.
51. GUSTAFSON, K.E.; DICKHUT, R.M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.* v. 16, p. 452-461, 1995.
52. HAMAKER, J.W.; THOMPSON, J.M. Adsorption. In organic chemicals in the soil environment (edited by Goring C.M. and Hamaker J.M.) Vol. I, pp. 49-143. Dekker, New York. 1972.
53. HESSE, P.R. **A Text Book of Soil Chemical Analysis**, p. 102-103, 1971.
54. HINZ, CHRISTOPH. Description of sorption data with isotherm equations. *Geodema*, v. 99, p.225-243, 2001.
55. HUNDAL, L.S.; THOMPSON, M.L.; LAIRD, D.A.; CARMO, A.M. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.* v. 35, p.3456-3461, 2001.
56. IPCS, INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. Environmental Criteria 202. Selected Non-heterocyclic PAHs, World Health Organization, *Geneva*. 1998.

57. IUPAC, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
Disponível em: <<http://www.iupac.gov>>. Acesso em 20 de julho de 2004.
58. JACOB, J.; KARCHER, W.; BELLARDO, J.J.; WAGSTAFFE, P.J.
Polycyclic aromatic hydrocarbons of environmental and ocupacional importance. *Fresenius. Z. Anal. Chem.* v.323, p.1-10, 1986.
59. JOHNSON, W.P.; AMY, G.L.; Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.* v.29, p.807-817, 1995.
60. JURY, W.A.; SPENCER, W.F.; FARMER, W.J. Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model Description. *J. Environ. Qual.* v. 12, p. 558-564, 1983.
61. KARICKHOFF, S.W.; ROWN, D.S.; SCOTT, T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* v. 13, p.241-248, 1979.
62. KARICKHOFF, S.W., Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In: Baker, R.A. (Ed.), Contaminants and Sediments, v. 2. Ann Arbor *Science*, p. 193-205, 1980.
63. KARICKHOFF, S.W. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraulic Engineering*, v. 110, p.707-734, 1984.
64. KAWAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the enviroment (II) Adsorption constant to soil. *Chemosphere*, v.19, p.1223-1231, 1989.
65. KEHEW. The Geochemistry of Natural Waters. Structures, Properties, and Occurrence of Organic Compounds in natural *Waters* – I. Cap. 6, p.166-182, 2001.

66. KEITH, L.H.; TELLIARD, W.A. Priority pollutants I. A perspective view. *Environ. Sci. Technol.* v. 13, p. 416-423, 1979.
67. KENAGA, E.E.; GORING, C.A.I. "Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota, "In Aquatic Toxicology, J.C. Eaton, P.R. Parrish, and A.C. Hendricks, Eds., *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, p.78-115, 1980.
68. KLUTE, A. Methods of Soil Analysis Part 1, Physical and Mineralogical Methods, Wisconsin In: Gee, G.G.; BAUBER J.W. *Particle Size Analysis*, p. 383-411, 1986.
69. KISHI, H.; KOGURE, N.; HAHIMOTO, Y. Contribution of soil constituents in adsorption coefficient of aromatic compounds, halogenated alicyclic and aromatic compounds to soil. *Chemosphere*. v. 21, p.867-876, 1990.
70. KOHL, S.D.; RICE, A.J. Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter. *Org. Geochem.* v. 30, p.929-936, 1999.
71. KRAUSS, M.; WILCKE, W. Sorption Strength of Persistent Organic Pollutants in Particle-size Fractions of Urban Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 66, p.430-437, 2002.
72. LAEGDSMAND, M.; JONGE, L.W.; MOLDRUP, P.; KEIDING, K. Pyrene Sorption to Water-Dispersible Colloids. Effect of Solution Chemistry and Organic Matter. *Vadose Zone Journal*. v. 3, p.451-461, 2004.
73. LEE, J.; HUNDAL, L. S.; THOMPSON, M.L. Vadose Zone Processes and Chemical Transport. Sorption and Transport Behavior of Naphthalene in an Aggregated Soil. *J. Environ. Qual.* v. 31, p.1716-1721, 2002 .

74. LESAGE, S.; XU H.; NOVAKOWISKI, K.S.; BROWN, S.; DURHAM, L. Use of humic acids to enhance the removal of aromatic hydrocarbons from contaminated aquifers, Part II: pilote scale. In Proceedings of the 5th Annual *Symposium on Ground Water and Soil Remediation*, 2-6 October, Toronto, Ontario (published on compact disk), 1995.
75. LI, A.; S.H. YALKOWASKY. Predicting cosolvency. 1. Solubility ratio and solute log Kow.H. Ind *Eng Chem Res.* v. 37, p.4470-4475, 1998.
76. LU, X.X.; TAO, S.; CAO, J.; PAWSON, R.W. Prediction of fish bioconcentration factors of nonpolar organic pollutants based on molecular connectivity indices. *Chemosphere*, v.39, p.987-999, 1999.
77. MACKAY, A.A.; GSCHWEND, P.M. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site. *Environ. Sci. Technol.* v.35, p.1320-1328, 2001.
78. MADRID L.; DIAZBARRIENTOS E. Effect of Phosphate on the Adsorption of 2,4-D on Lepidocrocite. *Australian Journal of Soil Research*, v.29, p.15-23, 1991.
79. MAGEE, B.R.; LEONARD W.L.; LEMLEY, A.T. Transport of Dissolved Organic Macromolecules and Their Effect on the Transport of Phenanthrene in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* v.25:p. 323-331, 1991.
80. MANAHN, S.E.; POULSON, R.E.; CREEN, J. B. Coal humic substances and their application to pollution control in the synthetic fuel Industry. Laramie, W.Y.: *Laramie Reserch Center*, 1978.
81. MAO, J.D.; HUNDAL, S.; THOMPSON, M.L.; SCHMIDT-ROHR, K. Correlation of poly (methylene)-rich amorphous aliphatic domain in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenantrene. *Environ. Sci. Technol.* v.36,p.929-936, 2002.

82. MAROUF-KHELIFA K.; KHELIFA A; BELHAKEM A; MAROUF R; ABDELMALEK F; ADDOU A. The adsorption of pentachlorophenol from aqueous solutions onto exchanged Al-MCM-41 materials. **Adsorption Science & Technology**. V.22, p.1-12, 2004.
83. McBRIDE, MURRAY B. Environmental Chemistry of Soils. New York, Oxford University Press, 1994, 406p.
84. McCARTHY, J. F.; JIMENEZ, B.D. Interactions between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dissolved Humic Material: **Binding and Dissociation**, v.19, p.1072-1076, 1985.
85. MEANS J.C.; WOOD, S.G.; JHASSETT, J.J.; BANWAST, W.L.. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. **Environ. Sci. Technol.** v.14, p.1524-1528, 1980.
86. MINGELGRIN, U.; GERSTL, Z. "Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soil", **J. Environ. Qual.** V.12, p.1-11, 1983.
87. MONTGOMERY, J.H. Agrochemicals, desk reference. 2 ed. Boca Raton, Lewis Publishers, 1997, 656p.
88. MYRAND, D.; GILLHAM, R.W.; SUDICKY, E.A.; O'HANNESIN, S.F.; JOHNSON, R.L. Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: Laboratory tests. **J. Contam. Hydrol.** v.10, p.159-177, 1992.
89. NIST SCIENTIFIC and TECHNICAL DATABASES. Acesso via Internet pelo endereço:< <http://www.nist.gov/srd>> em 05 de julho de 2004.
90. NKEDI-KIZZA, P.; RAO, P.S.C.; HORNSBY, A.G. Influence of Organic Cosolvents on Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals by Soils. **Environ. Sci. Technol.** v.19, p. 975-979, 1985.

91. OVERCASH, M. R.; PAL, D. **Design of land treatment systems for industrial wastes – theory and practice**. Michigan, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1979.
92. PATAKIOUTAS G.; ALBANIS, T.A. Adsorption-desorption studies of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil and pirimiphos-methyl in contrasting soils. **Pest Management Science**, v.58(4), p.352-362, 2002.
93. PETROBRÁS. Relatório Anual de Atividades, Rio de Janeiro, 1995. Acesso via Internet pelo endereço: <<http://www.petrobras.com.br>> em 05 de julho de 2004.
94. PERRY, R.H.; e C.H. CHILTON. **Manual de Engenharia Química**. 5.ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S.A, 1980.
95. PICHLER, M. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in partikel-gr"obenfraktionen von waldb"oden. **Bayreuther Bodenkundl. Ber.** v.46, p.108-114, 1995.
96. PRATA, F. **Comportamento do Glifosato no solo e Deslocamento Miscível de Atrazina**. 2002. Tese (doutorado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
97. RABER, B.; KNABNER, I.K.; STEIN, C.; KLEM, D. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. **Chemosphere**, v.36, p.79-87, 1998.
98. RAMZI, J. M. Mobility **Assessment of Polynuclear Aromatic Compounds in Soil Systems**. 1988. Tese (doutorado). Utah State University.

99. RAO, P.S.C.; LEE, S.L.; PINAL, R. Cosolvency and Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* v.24, p.647-654, 1990.
100. RAV-ACHA, CH.; REBHUN, M. Binding of Organic Solutes to Dissolved Humic Substances and its Effects on Adsorption and Transport in the Aquatic Environment. *Water Research*, v.26, p. 1645-1654, 1992.
101. RHOADES, J.D. **Methods of soil analysis**; Madison, A.S.A. part2, p. 149-157, 1982.
102. RIPPEN, G. **Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften.** Ecomed-Verlag. Landsberg. 16. Erg. Lfg. 7-92, 1992.
103. ROBERTS, E.R., **Remediation of petroleum contaminated soils. biological, physical, and chemical processes.** Boca Raton, New York Lewis Publishers, 1998, 542p.
104. ROBINSON, K.G.; FARMER, W.S.; NOVAK, J.T. Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by acclimated bacteria. *Water Res.* v.24, p.345-350, 1990.
105. SALLOUM, M.L.; DUDAS, M.J.; MCGILL, W.B. Variation of 1-naphthol sorption with organic matter fractionation: The role of physical conformation. *Org. Geochem.* V.32, p.709-719, 2001.
106. SANTOS, G.A; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo Ecossistemas Tropicais e Subtropicais.** Porto Alegre, G.A. SANTOS & F.A.O. CAMARGO Editores, 1999, 491p.
107. SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Chemical model structural concept for soil organic matter and soils. *Soil Science*, v.162, p-115-130, 1993.

108. SCHNITZER, M., KHAN, S.U. **Soil Organic Matter**. New York, Elsevier Scientific Publishing Company., 1978.
109. SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to humic substances. **The Science Total of Environment**. v.123, p.63-76, 1992.
110. SEMPLE, K.T.; MORRIS, W.; PATON, G.I. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. **European Journal of Soil Science**, v.54, p. 809-818, 2003.
111. SOLOMONS, T.W.G. **Química orgânica I**. 6.ed. Rio de Janeiro, Livros técnicos e Científicos Editora, 1991, 436p.
112. SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. California, Oxford University Press, 1989, 277p.
113. SPURLOCK, F.K.C; BIGGAR, J. Thermodynamics of Organic Chemical Partition in Soils. 2. Nonlinear. Partition of Substituted Phenylureas from Aqueous Solution. **Environ. Sci. Technol.** v.28, p. 996-1002, 1994.
114. SPURLOCK, F.K.C; HUANG, K.; GENUCHTEN, M.T.V. Isotherm nonlinearity and Nonequilibrium Sorption effects on transport of fenuron and monuron in soil columns. **Environ. Sci. Technol**, v.29, p.1000-1007, 1995.
115. STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry**. 2.ed..New York, John Wiley & Sons INC., 1994,
116. TANFORD, C. **The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes**. 2. ed, New York, John Wiley & Sons, 1980.
117. VILLHOLTH, K.G. Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-

- contaminated aquifers in Denmark. *Environ. Sci. Technol.* v.33, p.691-699, 1999.
118. VOICE, T.C.; WEBER, W.J. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended-solids. 1. Theory and background. *Water Res.* v.17:p. 1433–1441, 1983.
119. WALTERS, R.W. and ANNETTE GUISEPPI-ELLE. Sorption of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin to Soils from Water/Methanol Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* v.22, p.819-825, 1988.
120. WEBER JR.; MCGINLEY, W.J.; KATZ, P.M. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.* v.26, p.1955-1962, 1992.
121. WEBER JR.; HUANG, W.J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.* v.30, p.881-888, 1996.
122. WEISSENFELS, W.D.; KLEWER, H.J.; LANGHOFF, J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. *Appl. Microbiol. Biotechnol* v.36, p.689-696, 1992.
123. WOODBURN, K.B.; DELFINO, J.J.; RAO, P.S.C. Retention of hydrophobic solutes on reversed-phase liquid chromatography supports: correlation with solute topology and hydrophobicity indices. *Chemosphere*, v.24, p.1037-1046, 1992.
124. XING, B. Sorption of naphthalene and phenantrene by soil humic acids. *Environ. Pollut.* V.111, p.303-309, 2001a.

125. XING, B.; PIGNATELLO, J.J. Time-dependent isotherm of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.* v.15, p.1282-1288, 1996.
126. XING, B.; PIGNATELLO, J.J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* v.31, p.792-799, 1997.
127. YALKOWSKY, S.H.; MANERJEE, S. **Aqueous solubility methods of estimation for organic compounds.** New York, Marcel-Dekker; 1992.
128. YOUNG, T.M.; WEBER, W.J. JR. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environ. Sci. Technol.* 29, p.92-97, 1995.